

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

ХОХОТВА ОЛЕКСАНДР ПЕТРОВИЧ

УДК 628.316.12: 66.067.8.081.3; 544.723.2; 544.723.54

**НАУКОВІ ОСНОВИ РОЗРОБКИ МОДИФІКОВАНИХ
СОРБЕНТІВ НЕОРГАНІЧНИХ ТА ОРГАНІЧНИХ
ЗАБРУДНЮВАЧІВ У ПРОЦЕСАХ ВОДООЧИЩЕННЯ**

21.06.01 – екологічна безпека

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Київ 2019

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі екології та технології рослинних полімерів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» Міністерства освіти і науки України

Науковий
консультант: доктор технічних наук, професор
Гомеля Микола Дмитрович,
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
завідувач кафедри екології та технології рослинних полімерів

Офіційні
опоненти: доктор технічних наук, професор
Хоружий Петро Данилович,
Інститут водних проблем і меліорації,
головний науковий співробітник

доктор технічних наук, доцент
Сакалова Галина Володимирівна,
Вінницький державний педагогічний університет
імені Михайла Коцюбинського,
професор кафедри хімії та методики навчання хімії

доктор технічних наук, професор
Кривомаз Тетяна Іванівна,
Київський національний університет будівництва і архітектури,
професор кафедри охорони праці та навколишнього середовища

Захист відбудеться «26» листопада 2019 р. о 14 год 30 хв на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.002.05 у Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» за адресою: пр. Перемоги, 37, корп. 19, ауд. 201/1, м. Київ, 03056.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» за адресою: пр. Перемоги, 37, м. Київ, 03056.

Автореферат розісланий «25» жовтня 2019 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



О.І. Іваненко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Поширення забруднюючих речовин у водних об'єктах набуло глобальних масштабів. Так, за даними Центральної геофізичної обсерваторії, в притоках Дніпра (Прип'яті, Тетереві, Ірпені, Десні) вміст заліза, марганцю і міді в окремих випадках перевищує гранично-допустиму концентрацію (ГДК) відповідно у 18, 57 і 40 разів. У притоках Дністра ГДК по міді перевищено в 41 раз, а по марганцю – в 29 разів. Крім того, в дніпровських водосховищах – Київському, Каховському, Кременчуцькому – концентрація цих елементів інколи перевищує норму в 80 разів. Основними причинами забруднення поверхневих водойм є скиди недостатньо очищених промислових і комунально-побутових стічних вод, потрапляння забруднюючих речовин з поверхневим стоком із забудованих територій та сільськогосподарських угідь

Проблема запобігання шкідливого впливу, очищення води від поллютантів з метою повернення її у виробничий цикл і зниження споживання свіжої води з поверхневих і підземних джерел в даний час є актуальною для всього світу. Іони важких металів та нафтопродукти відносяться до пріоритетних речовин, що забруднюють атмосферне повітря, ґрунти, поверхневі води і спричиняють токсичну дію при низьких концентраціях. Основними антропогенними джерелами їх надходження в навколишнє середовище є гальванічні виробництва, підприємства машинобудівної, нафтопереробної галузі. Проблема комплексного очищення промислових оборотних вод від цих елементів і органічних сполук є актуальною і розробка нових сорбентів має велике наукове і практичне значення. Найбільш перспективними є замкнуті системи водопостачання, які ґрунтуються на методах глибокої очистки. Серед них за інтегрованим критерієм ціна-якість провідні позиції займають сорбційні методи.

У зв'язку з цим ведуться наукові розробки сорбційних матеріалів, які дозволяють комплексно вилучати забруднювачі різної хімічної природи до практично повного їх поглинання. Відносно недорогі універсальні сорбенти, здатні очищувати воду від іонів важких металів та інших забруднювачів, практично відсутні. Дослідження і розробка простих та технологічних способів очищення забруднених вод промислових підприємств з метою захисту водних об'єктів становлять безсумнівний інтерес.

Сорбційні методи широко використовуються для очищення виробничих стічних вод, однак у цій галузі існує ряд проблем, до найбільш істотних з яких належать: недостатня сорбційна ємність матеріалів, низька селективність сорбентів, утилізація важких металів з відходів. Одним з підходів є синтез і використання композиційних сорбентів на основі природних мінеральних та полімерних, а також синтетичних полімерних матеріалів, селективних до іонів важких металів і нечутливих до інших іонів, таких, як солі жорсткості. Вилучення залишкових кількостей органічних поллютантів можна інтенсифікувати, поєднуючи окислення з сорбційним методом.

Оскільки у стічних водах промислових підприємств містяться, як правило, забруднюючі речовини різної природи, перспективним є також створення комплексних сорбентів, одночасно здатних як до адсорбції неполярних речовин, так і до поглинання іонів металів.

Безсумнівний інтерес представляє використання целюлозовмісних матеріалів – відходів деревообробної промисловості як сорбентів іонів важких металів внаслідок наявності відновлюваної сировинної бази, низької її вартості, можливого використання відходів. Однак такі матеріали, як правило, мають невисоку швидкість сорбції, низьку селективність і малу сорбційну ємність. Тому їх застосування як сорбентів вимагає попереднього модифікування. Гетерокапілярна структура деревини з її розвиненою внутрішньою поверхнею зберігається у відходах її переробки, що дозволяє використовувати ці відходи як сорбційні матеріали різноманітного призначення.

Таким чином, розробка ефективних і екологічно безпечних сорбентів та технологій на основі целюлозних матеріалів є актуальною проблемою, вирішення якої можливе за рахунок формування на полісахаридних полімерах нових функціональних груп, здатних міцно зв'язувати іони важких металів. Важливим напрямком розробки сорбентів є застосування спрямованого модифікування природних целюлозовмісних матеріалів, що приводить до іммобілізації на целюлозній матриці сорбційно-активних центрів – фрагментів комплексонів, для збільшення їх сорбційної ємності, селективності і скорочення часу сорбції.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі екології та технології рослинних полімерів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» за пріоритетним напрямком «Збереження навколишнього середовища та сталий розвиток» на замовлення Міністерства освіти і науки України в межах держбюджетних науково-дослідних робіт: «Розробка наукових основ хімічної технології очищення вод від пріоритетних екологічно-небезпечних забруднювачів сорбційно-каталітичними методами» (номер держреєстрації 0108U000674); «Розробка нових реагентів, матеріалів та технологій водоочищення для замкнутих водоциркуляційних систем» (номер держреєстрації 0114U000546); «Захист поверхневих водойм від забруднення біогенними елементами та іонами важких металів» (номер держреєстрації 0116U003766).

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є створення наукових засад синтезу композиційних сорбентів на основі природних, синтетичних матеріалів та спрямованого модифікування лігноцелюлозної сировини і встановлення фізико-хімічних закономірностей процесу розподілу органічних полютантів (нафтопродуктів, фенолу, барвників) та іонів важких металів в гетерофазних системах сорбент-водний розчин для забезпечення ефективного використання води у промислових системах оборотного водопостачання і захисту природних водойм від антропогенного забруднення.

Для досягнення поставленої мети були поставлені такі завдання:

- розробити методи отримання азото- сірко-, фосфоровмісних сорбентів з лігноцелюлозної сировини;
- дослідити кислотно-основні властивості модифікованих лігноцелюлозних сорбентів, обґрунтувати механізм сорбції іонів металів і розробити фізико-хімічні основи їх вилучення з водних середовищ лігноцелюлозними сорбентами;

- визначити адсорбційну здатність модифікованих лігноцелюлозних сорбентів та композиційних сорбентів на основі іонообмінної смоли і цеоліту щодо іонів важких металів;
- провести дослідження сорбції іонів d-металів з водних середовищ розробленими сорбентами з багатокомпонентних розчинів у присутності сторонніх заважаючих органічних та неорганічних речовин;
- розробити методи отримання композиційного сорбенту на основі природної мінеральної (цеоліту) та синтетичної (катіоніту) сировини;
- розробити метод отримання композиційного сорбенту з окислювальними властивостями та дослідити його ефективність для вилучення органічних політантів та іонів-відновників.

Об'єктом дослідження є процеси осадження, кислотно-основної та окисно-відновної взаємодії, карбонізації, які відбуваються при одержанні композиційних і модифікованих сорбентів; вивчення складу одержаних сорбентів; процеси окиснення, фізичної та хімічної сорбції забруднюючих речовин з води при очищенні модельних та стічних вод.

Предметом дослідження є природні лігноцелюлозні та мінеральні, штучні матеріали і сорбенти, отримані на їх основі.

Методи дослідження. Кисотно-основні властивості лігноцелюлозних сорбентів і склад композиційних сорбентів визначали титриметричним методом. Елементний склад лігноцелюлозних матеріалів до і після модифікації досліджувався фотометричним методом, а також методом кількісного автоматичного CHN-напівмікроаналізу на хроматографі CarloErba NA1500. Метод рентгеноспектрального мікрозондового аналізу на растровому електронному мікроскопі Selmi PEM-106И був застосований для встановлення розподілу елементів за товщиною матеріалу у композиційному сорбенті на основі катіоніту. Для визначення концентрацій забруднюючих речовин в даній роботі були використані спектрофотометричний, фотоколориметричний, титриметричний методи аналізу. Для оцінки похибки експериментальних результатів були використані математичні методи обробки.

Наукова новизна одержаних результатів:

- розроблено наукові основи спрямованого хімічного та фізико-хімічного модифікування лігноцелюлозних матеріалів з метою введення в структуру поверхневих функціональних груп гетероатомів азоту, сірки і фосфору, що дозволяють створювати нові матеріали з високою сорбційною здатністю і селективністю відносно іонів важких металів в присутності конкуруючих іонів жорсткості;
- вперше виконані комплексні систематичні дослідження сорбційних властивостей природних і модифікованих лігноцелюлозних матеріалів відносно іонів важких металів та встановлено фізико-хімічні закономірності розподілу d-металів в гетерофазній системі біополімер - водний розчин;
- встановлено вплив складу целюлозовмісних матеріалів, кислотно-основних і комплексоутворюючих властивостей функціональних груп на процес сорбції іонів важких металів з водних розчинів, отримано нові експериментальні дані щодо сорбційних характеристик модифікованих природних сорбентів;

- вивчено умови синтезу і отримано фосфоровмісний вуглецевий сорбент внаслідок часткової карбонізації деревної тирси в присутності активаторів, який є ефективним при вилученні катіонів важких металів;
- отримано новий композиційний сорбент цеоліт-гумінові кислоти на основі природної мінеральної сировини, показана його ефективність при вилученні іонів важких металів у статичних і динамічних умовах;
- отримано модифікований тіокарбамідом синтетичний магнетит та синтезовано новий композиційний сорбент на основі катіоніту з активною фазою магнетиту, які є високоефективними при вилученні іонів важких металів і практично не знижують своєї ємності в присутності багатократного надлишку солей кальцію;
- вперше показана роль специфічної і неспецифічної сорбції у механізмі вилучення іонів важких металів з води та підвищенні селективності процесу;
- розроблено новий композиційний сорбент на основі активованого вугілля Filtrasorb 300 шляхом осадження у його порах діоксиду мангану та показано його ефективність при видаленні з води фенолу, нафтопродуктів, поверхнево-активних речовин, барвників та неорганічних катіонів-відновників.

Практичне значення одержаних результатів полягає у розробці сорбентів для доочистки води від забруднювачів (важких металів, нафтопродуктів, фенолу, поверхнево-активних речовин, барвників) при їх відносно низьких, але екологічно значимих концентраціях, які перевищують величину ГДС. Очищену воду можна скидати у поверхневі водойми або повертати у виробництво як технічну воду.

Результати виконаних в роботі систематичних досліджень по встановленню закономірностей впливу різних чинників (рН середовища, температури розчину, концентрації сторонніх електролітів та розчиненого органічного вуглецю) на ефективність вилучення поліутантів у гетерогенній системі водний розчин-сорбент дозволяють підібрати умови проведення сорбційного процесу для конкретної технологічної задачі.

Натурні випробування розроблених сорбентів на ПАТ «Вінницький завод «Маяк» (фосфорильований вуглецевий сорбент) та «Укрграфіт» (композиційний сорбент F300-MnO₂) показали, що ряд отриманих вперше сорбентів може бути використаний у промисловості для очищення оборотних вод від іонів важких металів та органічних поліутантів (фенолів, нафтопродуктів). Оформлені відповідні акти випробувань.

Результати дисертаційного дослідження використовуються в курсах лекцій, при виконанні дипломних та магістерських робіт в Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського».

Особистий внесок здобувача. Автором дисертації визначено мету і задачі досліджень, сформульовані основні наукові ідеї, виконані теоретичні та експериментальні дослідження, проведена інтерпретація, математична обробка та теоретичні узагальнення отриманих результатів. Основні результати теоретичних і експериментальних досліджень, представлених в дисертаційній роботі, видано в наукових працях, наведених в списку публікацій автореферату [1–55].

Особистий внесок здобувача:

- визначено умови видалення розчинних компонентів нафти методом гетерофазного окиснення на діоксиді мангану [1, 20, 27];

- досліджено вплив різних чинників на окиснення фенолу суспензією діоксиду мангану [2, 29];
- синтезовано композиційний сорбент з окиснювальними властивостями на основі активованого вугілля та вивчено його ефективність при вилученні фенолу [7, 24, 30, 31];
- досліджено процеси знезалізнення води на композиційному вуглецевому сорбенті [3];
- досліджено ефективність вилучення аніонних і неіоногенних поверхнево-активних речовин композиційним вугільним сорбентом [22, 28];
- розроблено метод синтезу модифікованого феритного сорбенту та досліджено його сорбційні властивості [10, 19, 39, 42];
- розроблено новий спосіб синтезу композиційного сорбенту з активною феритною фазою на основі сильнокислотного катіоніту та вивчено ефективність вилучення іонів важких металів у статичних і динамічних умовах [13, 25, 40, 42-45, 47];
- розроблено нові методи хімічної модифікації лігноцелюлозної сировини з метою отримання сорбентів та вивчено їх сорбційні властивості в процесах вилучення іонів важких металів, визначено вплив сторонніх електролітів, розчинених гуматів, умов роботи фільтру [4, 5, 6, 9, 11, 15, 17, 32-38, 41, 52, 55];
- розроблено спосіб отримання фосфорильованого вуглецевого та досліджено процеси вилучення іонів важких металів [16, 18, 23, 46, 53, 54];
- розроблено спосіб синтезу цеоліт-гумінового композиційного сорбенту та визначено його ефективність у процесах видалення іонів важких металів [14, 21, 26, 48-51].

Апробація результатів дисертації. Основні положення, наукові результати теоретичних та експериментальних досліджень за напрямком дисертації доповідалися на 23 міжнародних і 6 всеукраїнських науково-практичних конференціях, а саме: IX-XV, XVII Міжнародних науково-практичних конференціях студентів, аспірантів та молодих вчених «Екологія. Людина. Суспільство» (Київ, 2006-2012, 2014); Polish Scientific Conference «Ecological Engineering» (Gdansk, 2009); IX, X, XII International Conferences on Natural Sciences and Environmental Technologies for Waste and Wastewater Treatment, Remediation, Emissions Related to Climate, Environmental and Economic Effects «Linnaeus ECO-TECH» (Kalmar, Sweden, 2010, 2012, 2016); IX, X International youth science environmental forums «Ecobaltica» (Санкт-Петербург, 2012, 2013); II-V Міжнародних науково-практичних конференціях «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (Київ, 2014-2017); V Всеукраїнському з'їзді екологів з міжнародною участю «ЕКОЛОГІЯ-2015» (Вінниця, 2015); XXXVI International Bolesław Krzysztófik Symposium «AQUA 2016» (Płock, 2016); X, XII Всеукраїнських науково-практичних конференціях молодих учених і студентів «Екологічна безпека держави» (Київ, 2016, 2018); V Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні проблеми біології, екології та хімії» (Запоріжжя, 2017); VIII Всеукраїнській науково-практичній конференції «Техногенно-екологічна безпека України: стан та перспективи розвитку» (Ірпінь, 2018).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 55 наукових праць, у тому числі 23 статті у наукових фахових виданнях (з них 2 статті у виданнях іноземних держав, 11 – у виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз), 3 патенти України на корисну модель, 29 тез доповідей в збірниках матеріалів конференцій.

Структура і обсяг роботи. Дисертаційна робота викладена на 368 сторінках основного тексту і вміщує вступ, сім розділів, перелік посилань, додатки, включає 122 рисунки, 73 таблиці і 3 додатки. Об'єм бібліографії – 433 джерела.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовані її мета, задачі дослідження, визначено наукову новизну, практичне значення одержаних результатів.

Перший розділ присвячено огляду та критичному аналізу науково-технічної та патентної літератури про матеріали для сорбційного очищення промислових стічних вод від нафтопродуктів та іонів важких металів. Окрему увагу приділено шляхам використання промислових відходів, методам модифікації природної мінеральної та лігноцелюлозної сировини для отримання сорбентів, а також отриманню та використанню композиційних сорбентів для знешкодження промислових стічних вод. Показано, що одним з перспективних напрямків в області синтезу сорбентів є отримання гібридних сорбентів – композиційних матеріалів, приготованих з природного мінеральної сировини шляхом їх хімічного модифікування органічними і неорганічними сполуками, осадженням на них оксидів, або іншою обробкою. На основі аналізу літературних даних сформульовано мету і основні напрямки досліджень.

У **другому розділі** наведені відомості про об'єкти дослідження – матеріали, використані для отримання модифікованих і композиційних сорбентів на основі природної рослинної, мінеральної та синтетичної сировини, та наведено методики отримання сорбентів і проведення дослідів. У розділі надані посилання на методики визначення органічних і неорганічних поллютантів, використаних у лабораторних дослідженнях, та показані методи математичної обробки результатів експериментів.

Третій розділ присвячено детальному вивченню та розробці методів отримання модифікованих сорбентів на основі рослинної сировини та композиційних і модифікованих сорбентів на основі мінеральної сировини та полімерних матеріалів.

Соснова тирса є відходом деревообробної промисловості. Її питома ємність по іонах важких металів відносно низька. Одним зі способів покращення адсорбційних властивостей тирси є введення азоту в поверхневі функціональні групи сорбенту. Як джерело азоту для був використаний розчин карбаміду, з яким лігнін утворює зв'язки типу $\text{—C=N—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—NH}_2$, $\text{—C=N—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—N=C—}$.

Найвищий ступінь вилучення іонів важких металів спостерігався для зразків тирси, оброблених при високих значеннях pH. Іони Zn^{2+} і Cu^{2+} вилучалися майже

повністю (рис. 1). Крім комплексоутворення це може пояснюватись частковим осадженням металу на поверхні тирси у вигляді гідроксидів.

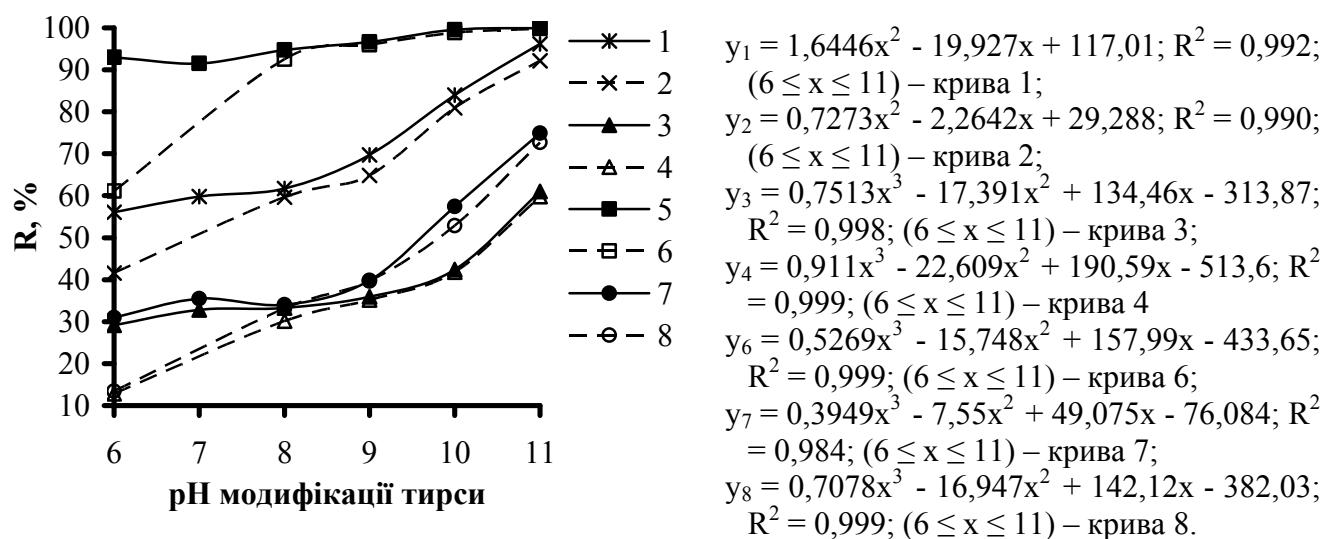


Рисунок 1 – Вплив присутності карбаміду при модифікації соснової тирси за різних рН на ефективність вилучення важких металів ($C_{\text{поч}}=200 \text{ мг/дм}^3$):

1, 2 – Cu^{2+} ; 3, 4 – Ni^{2+} ; 5, 6 – Zn^{2+} ; 7, 8 – Pb^{2+} ; 1, 3, 5, 7 – соснова тирса, модифікована 5 %-м розчином карбаміду; 2, 4, 6, 8 – соснова тирса, оброблена водними розчинами без карбаміду

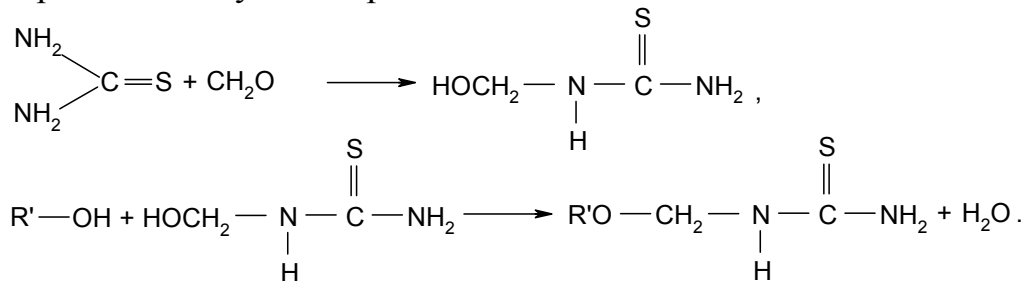
Обчислена за сорбцією метиленового синього величина питомої поверхні необробленої соснової тирси (сорбент Т) в результаті обробки 5 %-м розчином карбаміду за $\text{pH}=6$ (сорбент ТМ-1) зросла з 109 до 147 $\text{м}^2/\text{г}$. Проведений функціональний аналіз зразків Т і ТМ-1 кислотно-основним титруванням з наступною побудовою функції Грана і розрахунками у програмах ProtoFit і FITEQL 4,0 (табл. 1).

Таблиця 1 – Концентрація (C_i), логарифми констант дисоціації (pK_a) поверхневих функціональних груп і точка нульового заряду (ТНЗ) сорбентів Т і ТМ-1, визначені з використанням програм ProtoFit і FITEQL

Сорбент	Типи активних центрів	ProtoFit				FITEQL	
		pK_a	Питома конц. C_i , ммоль/г	ТНЗ модел.	ТНЗ експерим.	pK_a	Питома конц. C_i , ммоль/г
Т	карбоксильні	4,43	0,21	4,34	4,2	4,42	0,27
	лактонні	6,91	0,11			5,87	0,28
	фенольні	8,4	0,28			7,99	0,55
ТМ-1	карбоксильні	4,58	0,14	5,75	5,82	4,34	0,17
	лактонні	6,01	0,16				
	фенольні	8,5	1,12			7,85	0,97
	основні (гідроксильні і аміно-групи)	8,77	0,19			5,36	0,38

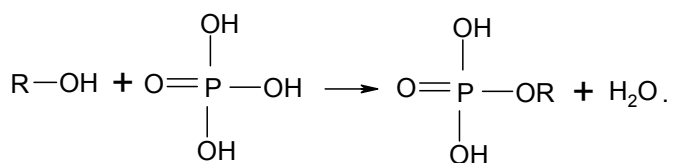
Вміст азоту в зразках Т і ТМ-1 складав відповідно 0,326 % і 0,417 %, що підтверджує зростання відносної частки азото-вмісних груп на поверхні тирси в результаті її обробки карбамідом.

Атоми азоту та сірки мають неподілену електронну пару і тому здатні до комплексоутворення з іонами важких металів (d-метали). Зважаючи на це, іншим напрямком модифікації лігноцелюлозного матеріалу було включення в його структуру функціональних груп, що містять гетероатоми N і S. Для модифікації тирси були взяті параформ і тіокарбамід. Деревна тирса взаємодіє з модифікаторами за наступними реакціями:



Гравіметричним методом було встановлено, що в результаті такої модифікації маса лігноцелюлозного матеріалу зросла на 13 %. Вміст загальної сірки у сорбенті становив 3,1 %. Отриманий сорбент позначений ТМ-2.

Лігноцелюлозні матеріали є сировиною для отримання активованого вугілля. Для збільшення пористості, сорбційної здатності, виходу вугілля, зниження температури карбонізації соснову тирсу просочували розчинами піролітичної добавки $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, висушували і нагрівали до 160-180 °С. Це супроводжувалося термічним розкладом амонійних солей з утворенням кислих солей (гідрофосфатів, дигідрофосфатів) та фосфорної кислоти, яка має водовіднімаючі властивості. Фосфорна кислота і кислі фосфати з лігноцелюлозним матеріалом вступають в реакцію фосфорилювання, що призводить до включення в структуру ланки однієї, двох, трьох фосфатних груп, які формують основний обмінно-сорбційний потенціал одержуваних матеріалів. H_3PO_4 каталізує реакції дегідратації і може вступати в реакцію етерифікації з частиною гідроксильних груп з утворенням кислих ефірів:



Сорбція міді фосфорилюваною деревиною відбувається в результаті двох взаємопов'язаних процесів: іонного обміну на групах $\text{P}-\text{OH}$ і утворення координаційних зв'язків на групах $\text{P}=\text{O}$. Внесок останнього процесу, очевидно, зростатиме зі збільшенням вмісту фосфоровмісних груп у матеріалі.

Кип'ятіння фосфорилюваного сорбенту після карбонізації сприяло розвитку його пористої структури, величина питомої поверхні складала 207 м² (за сорбцією метиленового синього). Вихід сорбенту становив 96 %. Розрахований загальний об'єм пор отриманого сорбенту за сорбцією парів бензолу склав 0,04 см³/г.

При сорбції Cu^{2+} з розчину CuSO_4 зі збільшенням концентрації $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, взятої для модифікації, питома ємність сорбенту зростала з 2,8 до 11,1 мг/г, при цьому спостерігалось зниження рН розчину, яке було тим більше, чим вища концентрація модифікатора (табл. 2).

Таблиця 2 – Вплив концентрації $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ ($T_{\text{карб}}=160\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{карб}}=1$ год, співвідношення тирса:розчин=1:5) на ефективність вилучення Cu^{2+} карбонізованими сорбентами ($C_{\text{Cu}^{2+}\text{+поч.}}=150\text{ мг/дм}^3$)

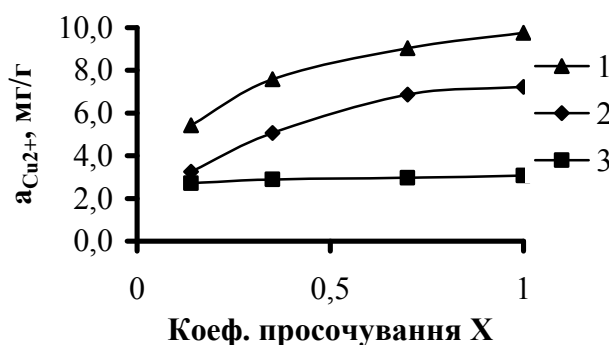
$C_{(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4}, \%$	$C_{\text{Cu}^{2+}\text{+зал}}, \text{мг/дм}^3$	Вміст Р у сорбенті, %	Питома сорбція $a_{\text{Cu}^{2+}}, \text{мг/г}$	$\text{pH}_{\text{кін}}$
без модифікації	120,1	-	2,8	4,72
1,5	80,7	0,2	6,8	3,42
3	56,5	0,4	9,2	3,29
6	47,5	1,1	10,1	3,15
9	43,0	1,6	10,5	3,11
12	39,4	2,3	10,9	3,1
15	37,7	2,7	11,1	3,05

Зі збільшенням коефіцієнта просочування (X) і за часу карбонізації 1 год сорбційні властивості фосфоровмісних вуглецевих матеріалів покращувалися (рис. 3). Тривала карбонізація навіть без збільшення температури вище $170\text{ }^\circ\text{C}$ спричиняла значний деструктивний вплив на склад функціональних груп, внаслідок чого сорбційна ємність залишалася низькою і практично не залежала від концентрації активатора.

Для зразків з тривалістю карбонізації 1 год рН розчинів Cu^{2+} після сорбції знижувалося з 5,35 до 3,8-3,5 в залежності від X. При карбонізації впродовж 5 год рН після сорбції становила 3,7-3,76 і не залежала від X.

При нетривалій (1-1,5 год) термічній обробці соснової тирси за температури $160\text{-}170\text{ }^\circ\text{C}$, просоченої розчином активатора карбонізації $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, у фосфорильованому лігноцелюлозному матеріалі частково зберігаються функціональні групи, перш за все кисневмісні, здатні фіксувати іони важких металів, і додатково утворюються фосфоровмісні активні центри, здатні до катіонного обміну і хелатоутворення (табл. 3). Частка останніх зростала з ростом коефіцієнту просочування.

Для подальших дослідів вуглецевий сорбент готували з використанням 10 %-го розчину $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ і $X=0,7$ (сорбент ТМ-3). Частину наважок соснової тирси перед карбонізацією просочували розчином, що містив 10 % $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ і 5 % карбаміду (сорбент ТМ-4). Карбамід сприяє реакції $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ з лігніном і створюються додаткові активні центри фіксації йонів важких металів.



$$y_1 = 2,2067\text{Ln}(x) + 9,8136; R^2 = 0,998; (0,14 \leq x \leq 1) \text{ – крива 1;}$$

$$y_2 = 2,1045\text{Ln}(x) + 7,3776; R^2 = 0,991; (0,14 \leq x \leq 1) \text{ – крива 2;}$$

$$y_3 = 0,3844x + 2,6996; R^2 = 0,924; (0,14 \leq x \leq 1) \text{ – крива 3.}$$

Рисунок 3 – Залежність питомої сорбції Cu^{2+} від коефіцієнта просочування фосфорильованого вуглецевого матеріалу та тривалості карбонізації за $170\text{ }^\circ\text{C}$ та співвідношення тирса:розчин=1:6 (сорбція зі 100 см^3 розчину з $C_{\text{Cu}^{2+}\text{+поч.}}=153\text{ мг/дм}^3$, наважки 1 г): 1 – 1 год; 2 – 2 год; 3 – 5 год

Таблиця 3 – Питома ємність фосфорильованого вуглецевого сорбенту при різних температурах карбонізації ($C_{Cu^{2+}+поч}=153$ мг/дм³, $t_{карб}=1$ год, $X=0,7$)

T, °C	$C_{Cu^{2+}+зал}$, мг/дм ³	a, мг/г
160	65,1	8,79
165	63,1	8,99
170	62,5	9,05
175	69,4	8,36
185	122,7	3,03

Гумінові кислоти відносяться до складних природних сполук і є групою аморфних високомолекулярних органічних сполук, які завдяки своєму багатофункціональному характеру здатні утворювати комплекси з важкими металами і стійкими органічними полютантами. Одним з недоліків практичного використання гумінових кислот є складність їх відділення від очищуваної води, тому у даній роботі був створений новий композиційний сорбент Ц-ГК, який поєднує у собі переваги цеоліту (пориста структура, сорбційні властивості і доступність) і гумінових кислот (висока хімічна активність до іонів важких металів, широка сировинна база). Для цього використовувалися гумінові кислоти, отримані екстракцією з торфу водним розчином NaOH, і цеоліт Сокирницького родовища фракції 3-5 мм. Вплив рН та концентрації суспензії гуматів при модифікації цеоліту на ефективність видалення іонів міді показані на рис. 4, 5.

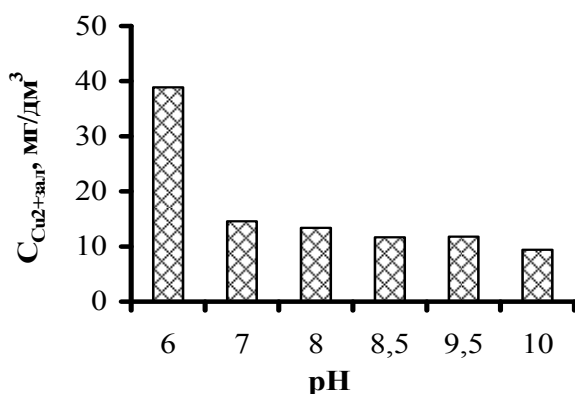


Рисунок 4 – Залежність залишкової концентрації Cu^{2+} від рН суспензії гуматів при модифікації цеоліту ($C_{Cu^{2+}+поч}=50$ мг/дм³)

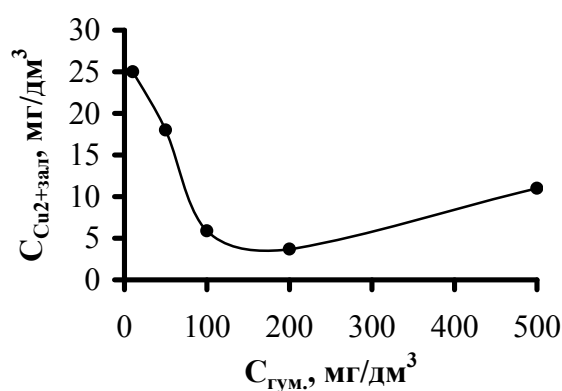
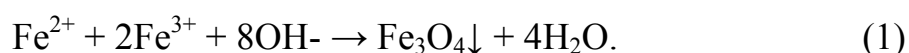


Рисунок 5 – Залежність залишкової концентрації Cu^{2+} від концентрації суспензії гуматів при модифікації цеоліту ($C_{Cu^{2+}+поч}=32,5$ мг/дм³)

Феритні сорбенти у вигляді суспензій успішно використовують для очистки промислових стічних вод від кольорових металів. Їх отримували за реакцією:



Завдяки високій дисперсності вони мають велику питому поверхню і ефективно вилучають забруднюючі речовини. Підвищити їх сорбційну здатність стосовно важких металів можна шляхом введення добавок, які містять сульфідну сірку, наприклад, тіокарбамід.

Синтезовано композиційний сорбент, в якому катіоніт КУ-2-8 виступає в ролі матриці для активної диспергованої феритної фази. Рентгеноспектральним мікрозондовим аналізом визначено відносний вміст елементів в окремих точках синтезованого композиційного сорбенту КУ-2-8-М (рис. 6, табл. 4). Залізо осідає в порах по всьому об'єму іоніту, а у великих зернах – переважно на глибину до 20 мкм.

Для уникнення вторинного забруднення очищеної води сорбент після синтезу висували у сушильній шафі при 60 °С. При цьому відбувався гідроліз, окиснення і дегідратація солей заліза з переходом у більш стабільні і нерозчинні оксиди.

Для посилення сорбційних властивостей композиційного сорбенту його синтез проведено з додаванням тіокарбаміду у суміш солей заліза перед внесенням КУ-2-8 (сорбент КУ-2-8-М-Т).

Інтенсифікувати процес видалення неорганічних і органічних іонів-відновників можливо, поєднавши переваги сорбційного методу з методом окислення. Отримано композиційний сорбент взаємодією розчину KMnO_4 з активованим вугіллям Filtrasorb 300. MnO_2 утворює наночасточки, які поступово заповнюють пори вуглецевого сорбенту. Тому у подальших дослідках для отримання сорбенту використовували розчин KMnO_4 з низькою концентрацією ($0,025 \text{ моль-екв/дм}^3$) і короткотривалий контакт вугілля з окисником (15 хв). Такий сорбент містить 0,5 % MnO_2 і позначений F300- MnO_2 .

У четвертому розділі представлено результати досліджень вилучення іонів важких металів модифікованими сорбентами на основі деревної тирси.

Рівновага при вилученні міді та нікелю від часу на сорбентах ТМ-1 і Т досягалася після 2 годин перемішування (рис. 7). Кінетика адсорбції металів описується моделями псевдо-першого і псевдо-другого порядків.

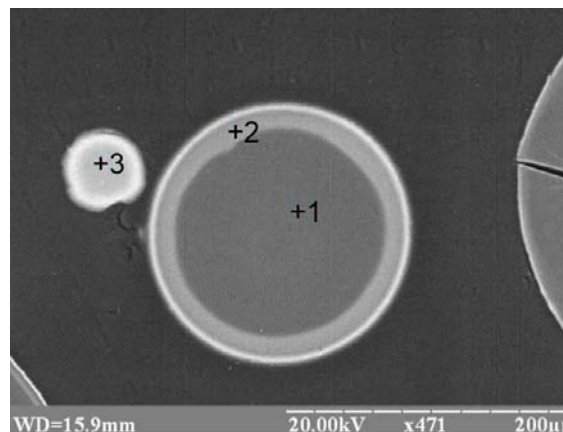


Рисунок 6 – Сорбент КУ-2-8-М на растровому електронному мікроскопі Selmi PEM-106И з показаними точками, для яких проводився рентгеноспектральний мікрозондовий аналіз

Таблиця 4 – Результати рентгеноспектрального аналізу для КУ-2-8-М

Елемент	Точка №1	Точка №2	Точка №3
	Відносна частка, %	Відносна частка, %	Відносна частка, %
S	67,33	23,83	15,59
Fe	32,67	76,17	84,41

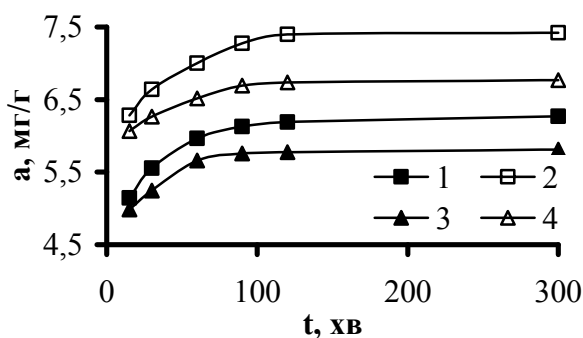


Рисунок 7 – Зміна питомої ємності сорбентів Т (1, 3) та ТМ-1 (2, 4) по Cu^{2+} (1, 2) і Ni^{2+} (3, 4) ($C_{\text{поч}}=100 \text{ мг/дм}^3$, $\text{pH}=5,5$) від часу сорбції

У табл. 5 наведено параметри ізотерм Ленгмюра і Фрейндліха сорбції Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} і Pb^{2+} на сорбентах Т і ТМ-1.

Таблиця 5 – Параметри ізотерм адсорбції Ленгмюра та Фрейндліха при сорбції іонів Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} і Pb^{2+} сорбентами Т і ТМ-1

Катіон	Сорбент	$a_{\text{max експ}}$, мг/г	Ізотерма					
			Ленгмюра			Фрейндліха		
			K_L	a_{max} , мг/г	R^2	n	K_F	R^2
Cu^{2+}	Т	7,5	0,0270	7,4	0,996	2,61	59,924	0,898
	ТМ-1	12,1	0,0369	10,0	0,999	2,77	127,233	0,899
Ni^{2+}	Т	8,3	0,061	8,19	0,955	2,19	16,315	0,992
	ТМ-1	11,7	0,071	10,86	0,964	2,08	19,806	0,984
Zn^{2+}	Т	5,1	0,0766	4,14	0,997	2,73	42,044	0,945
	ТМ-1	9,9	0,0712	9,24	0,989	2,58	58,641	0,952
Pb^{2+}	Т	67,3	0,0855	62,36	0,935	3,11	497,966	0,984
	ТМ-1	104,1	0,0691	102,92	0,956	2,72	387,972	0,989

У табл. 6 зведені експериментально отримані значення максимумів сорбції металів, а також величини іонних і ковалентних індексів. Цинк має найменші значення обох індексів і його адсорбція найменша. Здатність свинцю взаємодіяти за іонним механізмом найменша, проте він має найбільший ковалентний індекс і найбільший максимум адсорбції. Таким чином, свинець, найбільш ймовірно, адсорбується на поверхні тирси з утворенням ковалентних зв'язків з неподіленими електронними парами атомів кисню та азоту відповідних функціональних груп.

Таблиця 6 – Кореляція між іонним, ковалентним індексами і кількістю металу, вилученого сорбентами Т і ТМ-1

Іон металу	Іонний індекс, Z^2/r	Ковалентний індекс, $X^2_{\text{мг}}$	a_{max} , ммоль-екв/г	
			Т	ТМ-1
Zn^{2+}	5,33	2,16	0,1564	0,3049
Cu^{2+}	5,48	2,97	0,2366	0,3798
Ni^{2+}	5,71	2,56	0,2833	0,4002
Pb^{2+}	4,26	3,28	0,65	1,005

X_m – електронегативність іона металу, Z – його формальний заряд, r – іонний радіус, який відповідає координаційному числу, що зустрічається найчастіше.

У табл. 7 наведені результати досліджень сорбції Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} і Pb^{2+} при їх низькій концентрації (менше 1 мг/дм³) з багатокомпонентних розчинів металів для оцінки сорбційного потенціалу Т і ТМ-1 і визначення найнижчої залишкової концентрації металів, яку можна досягнути.

Концентрація Zn^{2+} і Pb^{2+} може бути знижена до значень нижче рівня ГДК для водойм рибогосподарського призначення (ГДК_{рг}) (10 і 6 мкг/дм³ відповідно) усіма дослідженими зразками тирси, в той час як концентрація Ni^{2+} може бути знижена модифікованою тирсою нижче рівня ГДК_{рг} (10 мкг/дм³) у всьому діапазоні випробуваних початкових концентрацій, що не спостерігається у разі використання немодифікованої тирси. Концентрація міді не може бути зменшена нижче рівня ГДК_{рг} (1 мкг/дм³) сорбцією на жодному з досліджених сорбентів.

Таблиця 7 – Залишкові концентрації при вилученні металів сорбентами Т і ТМ-1 за різних рН модифікації та початкових концентрацій металів у багатокомпонентних сумішах

Метал	Соснова тирса	Суміш металів							
		1		2		3		4	
		С _{поч} , мкг/дм ³	С _{зал} , мкг/дм ³	С _{поч} , мкг/дм ³	С _{зал} , мкг/дм ³	С _{поч} , мкг/дм ³	С _{зал} , мкг/дм ³	С _{поч} , мкг/дм ³	С _{зал} , мкг/дм ³
Cu	Т	76	7	100	6	195	6	670	15
	ТМ-1 (6)		7		4		5		7
	ТМ-1 (9)		4		3		5		4
	ТМ9		3		3		4		4
Ni	Т	61	2	187	2	331	3	638	24
	ТМ-1 (6)		2		2		1		5
	ТМ-1 (9)		2		1		2		4
	ТМ9		2		3		2		8
Zn	Т	66	2	164	5	310	5	495	9
	ТМ-1 (6)		<0.03*		<0.03*		<0.03*		<0.03*
	ТМ-1 (9)		<0.03*		<0.03*		<0.03*		<0.03*
	ТМ9		<0.03*		<0.03*		<0.03*		<0.03*
Pb	Т	56	2	103	3	249	2	554	3
	ТМ-1 (6)		<0.8*		<0.8*		<0.8*		<0.8*
	ТМ-1 (9)		<0.8*		<0.8*		<0.8*		<0.8*
	ТМ9		<0.8*		<0.8*		<0.8*		<0.8*

ТМ-1 (6), ТМ-1 (9) – соснова тирса, модифікована розчином карбаміду відповідно за рН 6 і 9;

ТМ9 – соснова тирса, модифікована за рН 9 розчином лугу у відсутності карбаміду;

* – концентрація нижче межі виявлення ААС з атомізацією в графітовій печі.

Була досліджена ефективність вилучення іонів Cu^{2+} і Ni^{2+} з модельних розчинів в присутності Na^+ , Ca^{2+} і Fe^{3+} , присутніх у природних і стічних водах (рис. 8, табл. 6). Іони Na^+ не впливають на процес сорбції міді і нікелю немодифікованою та обробленою карбамідом сосною тирсою, оскільки Cu^{2+} зв'язується з субстратом як за механізмом комплексоутворення, так і за іонним обміном, витісняючи в конкуруючих реакціях натрій як катіон з меншим зарядом. Зі збільшенням концентрації іонів Ca^{2+} сорбційна ємність обох сорбентів зменшується, оскільки Ca^{2+} витісняє іони Cu^{2+} і Ni^{2+} в іонообмінних активних центрах, не зачіпаючи центри комплексоутворення.

Падіння сорбційної здатності тирси ТМ-1 помітно менше, в порівнянні з Т (табл. 9). Це говорить про те, що іони Ca^{2+} поступово займають усі неспецифічні (катіонообмінні) центри сорбції, в той час, як іони Cu^{2+} і Ni^{2+} специфічно зв'язуються матеріалом, оскільки при обробці тирси розчином карбаміду вводяться додаткові активні азотовмісні центри сорбції, до яких іони міді мають спорідненість, на відміну від іонів кальцію.

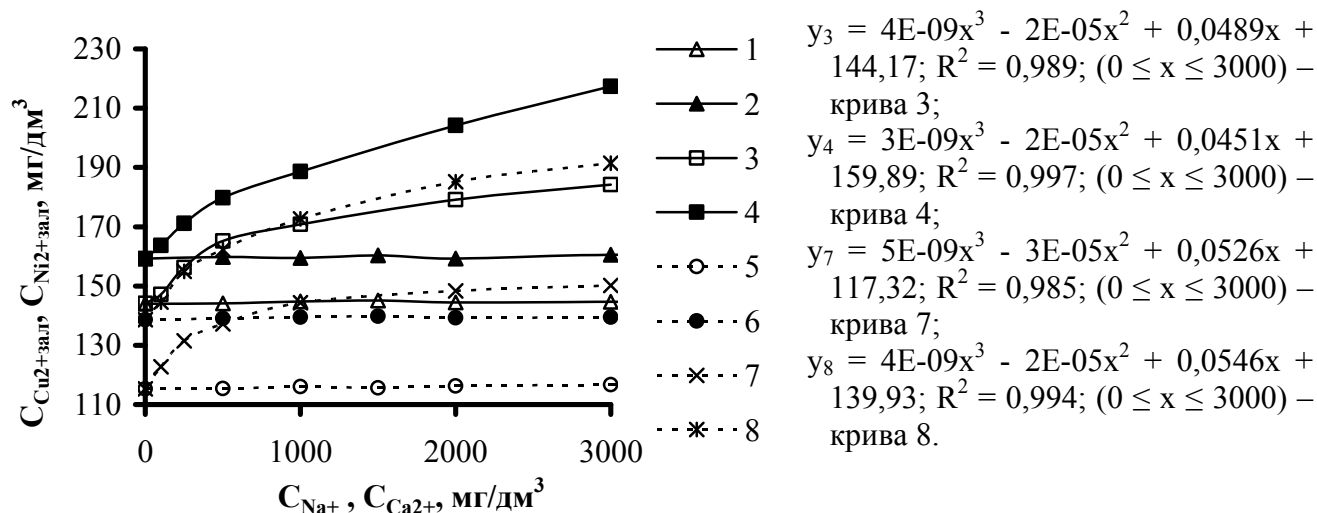


Рисунок 8 – Залежність сорбції Cu^{2+} (1-4) і Ni^{2+} (5-8) з 250 мг/дм³ розчинів на ТМ-1 (1, 3, 5, 7) і Т (2, 4, 6, 8) від вмісту Na^+ (1, 2, 5, 6) і Ca^{2+} (3, 4, 7, 8)

Таблиця 9 – Коефіцієнти розподілу (K_d) Cu^{2+} і Ni^{2+} при сорбції на Т і ТМ-1 в присутності Na^+ , Ca^{2+} і Fe^{3+}

$C_{\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Fe}^{3+}}, \text{мг/дм}^3$	$K_d \text{ Cu}^{2+}$		$K_d \text{ Ni}^{2+}$	
	Т	ТМ-1	Т	ТМ-1
Na^+ ($C_{\text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}} \text{поч}=250 \text{ мг/дм}^3$)				
0	28,5	36,8	40,2	58,4
500	28,2	36,7	39,9	58,3
1000	28,4	36,3	39,6	57,8
1500	28,0	36,1	39,4	58,1
2000	28,5	36,5	39,7	57,5
3000	27,9	36,4	39,6	57,1
5000	27,7	35,9	39,0	56,7
Ca^{2+} ($C_{\text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}} \text{поч}=250 \text{ мг/дм}^3$)				
0	28,5	36,7	40,2	58,4
100	26,4	34,9	36,4	51,9
250	23,1	30,0	30,7	45,1
500	19,5	25,7	27,0	41,1
1000	16,3	23,2	22,4	36,6
2000	11,2	19,8	17,5	34,3
3000	7,5	17,9	15,3	33,2
Fe^{3+} ($C_{\text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}} \text{поч}=127 \text{ мг/дм}^3$)				
0	29,4	38,2	43,2	64,4
5	10,9	18,9	13,9	27,3
10	5,6	12,6	7,1	15,1
25	2,6	4,9	3,1	6,3
50	1,4	2,2	1,8	2,6
100	0,0	0,0	0,0	0,0

В роботі було визначено вплив гуматів, розчинених у воді, на сорбційну ємність сорбентів Т і ТМ-1. Зі збільшенням концентрації розчиненого органічного вуглецю (РОВ) сорбція металів значно зменшувалася (рис. 9). Сорбція іонів міді була найбільш чутлива щодо присутності РОВ. Залишкова концентрація міді

швидко зростала зі збільшенням концентрації РОВ. При $C_{\text{РОВ}} > 120$ мг/дм³ спостерігалось зростання вмісту міді у модельному розчині. Джерелом надлишкової міді в розчині є сама соснова тирса, оскільки вона містить невелику кількість важких металів.

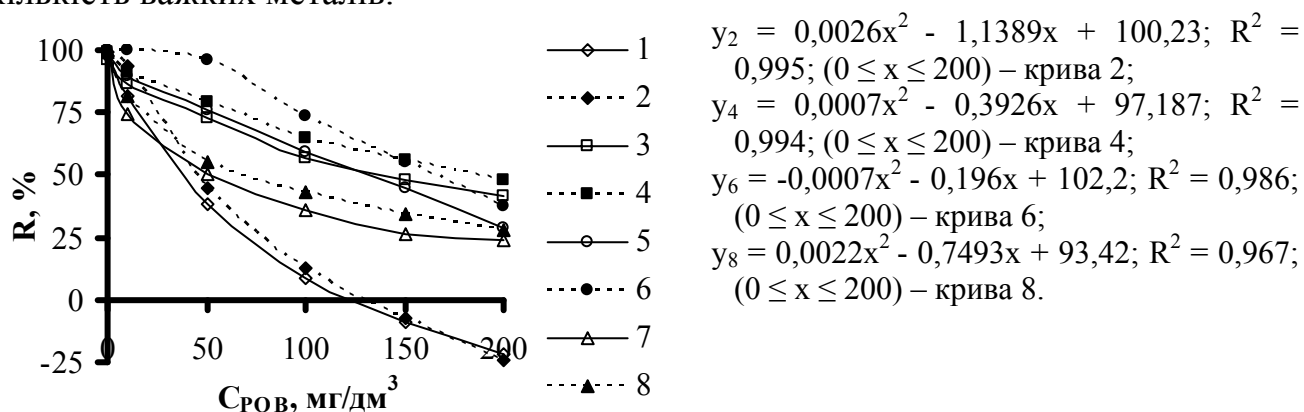


Рисунок 9 – Залежність ефективності вилучення металів на Т (1, 3, 5, 7) і ТМ-1 (2, 4, 6, 8) від концентрації РОВ. Вміст важких металів у суміші: 0,71 мг/дм³ Cu^{2+} , 0,71 мг/дм³ Ni^{2+} , 0,52 мг/дм³ Zn^{2+} , 0,74 мг/дм³ Pb^{2+}
 1, 2 – Cu^{2+} ; 3, 4 – Ni^{2+} ; 5, 6 – Zn^{2+} ; 7, 8 – Pb^{2+}

У табл. 10 наведені результати десорбції важких металів, сорбованих з багатокомпонентних розчинів при їх концентраціях 0,5-0,7 мг/дм³.

Таблиця 10 – Десорбція важких металів, сорбованих Т та ТМ-1 при pH=5; 7 при їх низьких вихідних концентраціях (0,5-0,7 мг/дм³)

Соснова тирса	% десорбції							
	Cu^{2+}		Ni^{2+}		Zn^{2+}		Pb^{2+}	
	pH5	pH7	pH5	pH7	pH5	pH7	pH5	pH7
Т	4,3	2,9	5,2	5,4	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
ТМ-1	4,0	1,6	2,2	3,5	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

Для визначення часу настання сорбційної рівноваги та розрахунку енергії активації сорбції при вилученні міді сорбентами Т та ТМ-2 були проведені дослідження кінетики процесу при 15, 20, 30 °С. Процес описується рівняннями кінетичної моделі псевдо-першого та псевдо-другого порядків.

Розрахована за рівнянням Арреніуса (рис. 10) значення величини енергії активації сорбції для ТМ-2 становила 15,46 кДж/моль, а для Т – 8,17 кДж/моль. З ростом температури збільшується набухання тирси і йони отримують можливість проникати вглиб сорбенту, прискорюється дифузія у пористому просторі сорбенту, зростає частота зіткнень між сорбентом і сорбатом, що призводить до збільшення сорбції на поверхні

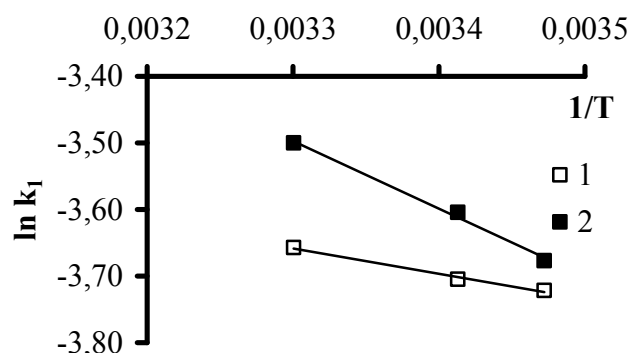


Рисунок 10 – Графік у координатах $\ln k_2 - 1/T$ (рівняння Арреніуса) для адсорбції Cu^{2+} на Т (1) та ТМ-2 (2)

сорбенту з активними О-, S- і N-вмісними центрами, і збільшується доступність функціональних груп, що також відображається у зростанні сорбції іонів міді.

Модель Ленгмюра краще описує сорбцію іонів Cu^{2+} на сорбентах Т і ТМ-2. Розраховані параметри моделі наведено в табл. 11.

Таблиця 11 – Параметри ізотерми Ленгмюра для сорбції Cu^{2+} на ТМ-2 і Т

Сорбент	a_m експ, МГ/Г	K_L	a_m , МГ/Г	R^2
ТМ-2	19,1	0,0230	19,3	0,9903
Т	7,5	0,0270	7,4	0,9865

Зниження сорбційної здатності ТМ-2 при десятикратному надлишку іонів Ca^{2+} помітно менше (табл. 12), оскільки під час модифікації в тирсу вводяться додаткові азото- та сірковмісні центри сорбції, до яких іони міді мають спорідненість, на відміну від іонів кальцію. В присутності навіть незначної кількості іонів трьохвалентного заліза сорбція міді різко знижувалася.

Таблиця 12 – Зниження ємності сорбенту і коефіцієнти розподілу (K_d) Cu^{2+} при різних концентраціях Ca^{2+} і Fe^{3+} ($C_{\text{Cu}^{2+}\text{поч}}=100$ мг/дм³)

$C_{\text{Ca}^{2+}, \text{Fe}^{3+}},$ мг/дм ³	Т			ТМ-2		
	$a_{\text{Cu}^{2+}},$ МГ/Г	$\Delta a, \%$	K_d	$a_{\text{Cu}^{2+}},$ МГ/Г	$\Delta a, \%$	K_d
Ca^{2+}						
0	2,01		33,5	3,17		86,6
50	1,88	6,3	30,1	3,09	2,5	80,9
100	1,75	12,6	27,0	3,01	5,0	75,6
200	1,55	22,6	22,5	2,92	8,0	69,9
500	1,29	35,8	17,4	2,79	12,0	63,1
1000	1,09	45,8	13,9	2,69	15,0	58,5
Fe^{3+}						
0	2,01		33,5	3,17		86,6
5	1,10	45,4	14,0	2,21	30,4	39,4
10	0,68	66,1	7,9	1,56	22,3	22,7
25	0,24	88,0	2,5	0,64	68,4	7,3
50	0,16	92,3	1,6	0,33	83,6	3,5
100	0,00	100	0,0	0	100	0,0

У системі сорбент ТМ-3 – сорбат (Cu^{2+}) рівновага встановлювалася через 1,5 год з початку перемішування фаз. На першій стадії відбувається іонний обмін на фосфатних групах, які мають слабокислотні властивості. Дисоціація таких груп досить ефективно протікає до $\text{pH}=3,5\text{-}4,2$ і супроводжується швидким іонним обміном. Це відображається у значному зниженні pH розчину в перші хвилини сорбції. Розраховано параметри моделей псевдо-першого і псевдо-другого порядків і дифузійної моделі Вебера-Морріса. Розраховане значення величини енергії активації сорбції для ТМ-3 складало 16,72 кДж/моль.

Ізотерми адсорбції Cu^{2+} і Ni^{2+} на сорбенті ТМ-3 в H^+ - і Na^+ -формах представлені на рис. 11. Для порівняння наведено ізотерми сорбції на сорбенті Т. Ізотерми описуються моделлю Ленгмюра.

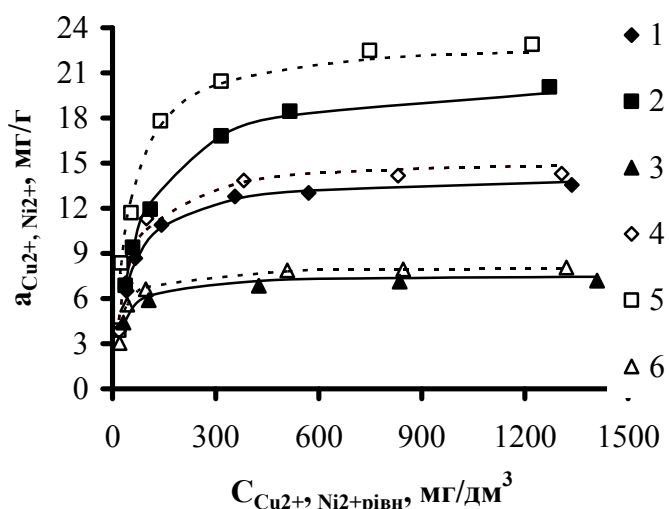


Рисунок 11 – Ізотерми адсорбції Cu^{2+} (1-3) і Ni^{2+} (4-6) сорбентами ТМ-3 і Т:
1, 4 – ТМ-3 H^+ -форма; 2, 5 – ТМ-3 Na^+ -форма;
3, 6 – Т

При контакті з сорбентом в у H^+ -формі рН розчинів знижувалася до 3,2-3,5 і падіння рН не було пропорційним зниженню концентрації Cu^{2+} , що свідчить про відносно невеликий вклад іонного обміну у процесах вилучення міді фосфорильованим сорбентом. Сорбент у Na^+ -формі мав найвище значення сорбційної ємності серед досліджених сорбентів, оскільки зниження рН в процесі сорбції практично не спостерігалось, і у системі був відсутній конкуруючий процес заміщення сорбованої міді виділеними протонами.

Досліджуючи залежність сорбції Cu^{2+} і Ni^{2+} від співвідношення $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$:соснова тирса і присутності карбаміду при фосфорилуванні з різною тривалістю карбонізації, за зміною концентрації металів і рН була обчислена частка міді і нікелю, яка вилучалася внаслідок іонного обміну (табл. 13 і 14).

Таблиця 13 – Зміна частки Cu^{2+} , вилученої з розчинів за рахунок іонного обміну за різної тривалості карбонізації

Співвідношення $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$:тирса, г/г	1 год			5 год		
	$\Delta\text{C}(\text{H}^+)$, ммоль- екв/дм ³	$\Delta\text{C}(\text{Cu}^{2+})$, ммоль- екв/дм ³	частка іонного обміну, %	$\Delta\text{C}(\text{H}^+)$, ммоль- екв/дм ³	$\Delta\text{C}(\text{Cu}^{2+})$, ммоль- екв/дм ³	частка іонного обміну, %
0,075	0,105	2,65	3,96	0,375	2,00	17,73
0,15	0,181	3,29	5,52	0,508	2,87	18,69
0,3	0,284	3,70	7,67	0,703	3,15	22,30
0,45	0,33	3,76	10,45	0,771	3,29	23,43
0,6	0,463	3,80	12,19	0,790	3,40	23,19
0,75	0,584	3,81	15,34	0,886	3,46	25,61
Карбонізація у присутності 5 % карбаміду						
0,075	$5,00 \cdot 10^{-2}$	3,91	1,28	0,288	3,46	8,31
0,15	$5,13 \cdot 10^{-2}$	4,32	1,19	0,409	4,03	10,15
0,3	$6,08 \cdot 10^{-2}$	4,46	1,36	0,505	4,29	11,78
0,45	$8,79 \cdot 10^{-2}$	4,47	1,97	0,542	4,32	12,53
0,6	0,113	4,50	2,50	0,568	4,33	13,10
0,75	0,144	4,53	3,18	0,581	4,36	13,34

Таблиця 14 – Зміна частки Ni^{2+} , вилученої з розчинів за рахунок іонного обміну за різної тривалості карбонізації

Співвідношення (NH_4) ₃ PO ₄ :тирса, г/г	1 год			5 год		
	$\Delta\text{C}(\text{H}^+)$, ммоль- екв/дм ³	$\Delta\text{C}(\text{Ni}^{2+})$, ммоль- екв/дм ³	частка іонного обміну, %	$\Delta\text{C}(\text{H}^+)$, ммоль- екв/дм ³	$\Delta\text{C}(\text{Ni}^{2+})$, ммоль- екв/дм ³	частка іонного обміну, %
0,075	$1,45 \cdot 10^{-3}$	2,08	0,07	$4,74 \cdot 10^{-3}$	1,35	0,35
0,15	$3,42 \cdot 10^{-3}$	2,36	0,14	$7,90 \cdot 10^{-2}$	1,61	4,90
0,3	$5,16 \cdot 10^{-3}$	2,58	0,20	0,134	1,91	7,00
0,45	$6,30 \cdot 10^{-3}$	2,73	0,23	0,162	2,08	7,76
0,6	$7,85 \cdot 10^{-3}$	2,78	0,28	0,170	2,11	8,06
0,75	$8,42 \cdot 10^{-3}$	2,79	0,30	0,174	2,11	8,25
Карбонізація у присутності 5 % карбаміду						
0,075	$7,85 \cdot 10^{-3}$	2,15	0,37	$9,32 \cdot 10^{-3}$	1,72	0,54
0,15	$2,34 \cdot 10^{-2}$	2,62	0,89	$6,50 \cdot 10^{-2}$	2,23	2,91
0,3	0,108	3,04	3,55	0,170	2,66	6,37
0,45	0,122	3,17	3,84	0,241	2,75	8,77
0,6	0,147	3,21	4,59	0,271	2,80	9,68
0,75	0,162	3,24	5,00	0,312	2,84	11,00

Ефективність вилучення міді в присутності солей кальцію сорбентом ТМ-3 в Н-формі зменшилася при зростанні концентрації Ca^{2+} з 50 мг/дм³ до ~ 1 г/дм³ (табл. 15). При цьому залишкова концентрація кальцію зменшувалася на відносно сталу величину в діапазоні 50-75 мг/дм³, яка мало залежала від початкового його вмісту. При вилученні Cu^{2+} в присутності Ca^{2+} сорбент ТМ-4 проявив вищу сорбційну здатність по іонам міді, порівняно з ТМ-3.

Таблиця 15 – Ефективність вилучення Cu^{2+} з водних розчинів сорбентами ТМ-3 і ТМ-4 в Н⁺-формі в присутності Ca^{2+} ($\text{C}_{\text{Cu}^{2+}\text{поч}}=154$ мг/дм³)

$\text{C}_{\text{Ca}^{2+}\text{поч}}$, мг/дм ³	$\text{C}_{\text{Ca}^{2+}\text{кін}}$, мг/дм ³	$\text{C}_{\text{Cu}^{2+}\text{кін}}$, мг/дм ³	$a_{\text{Cu}^{2+}}$, мг/г	pH _{поч}	pH _{кін}	$K_d \text{ Cu}^{2+}$	$K_d \text{ Ca}^{2+}$	$K_{\text{розділення}}$
ТМ-3								
0	–	66,1	8,79	5,86	3,65	133	–	–
50	0	69,8	8,42	5,91	3,57	121	–	–
110	49	77,0	7,70	5,96	3,50	100	124,5	0,8
150	89	80,6	7,34	5,96	3,42	91	68,5	1,3
250	178	84,2	6,98	6,00	3,35	83	40,4	2,0
480	407	91,5	6,25	6,09	3,3	68	17,9	3,8
970	895	98,7	5,53	6,16	3,26	56	8,4	6,7
ТМ-4								
0	–	44,5	10,95	5,86	4,82	246	–	–
50	10	48,1	10,59	5,91	3,92	220	400	0,6
110	57	55,3	9,87	5,96	3,75	178	86,4	2,1
150	98	58,9	9,51	5,96	3,71	161	51,5	3,1
250	201	62,5	9,15	6,00	3,66	146	20,2	7,2
480	428	69,8	8,42	6,09	3,63	121	12,4	9,7
970	914	78,8	7,52	6,16	3,64	95	4,9	19,6

Вплив концентрації іонів Ca^{2+} на коефіцієнт розподілу іонів Cu^{2+} (K_d) між водним розчином і твердою фазою добре описується емпіричною лінійною залежністю у логарифмічних координатах (рис. 12). Оскільки обидва графіка лінійні у логарифмічних координатах, мають близькі величини кута нахилу і високі значення коефіцієнту детермінації, це може означати, що мідь витісняється саме з кислотних (карбоксильних і фосфатних) іонообмінних центрів, в той час як вона утримується на специфічних центрах сорбції.

На іони Cu^{2+} , вилучені сорбентом ТМ-4, помітної десорбуючої дії не спричиняють розчини 0,01 М H_2SO_4 і 500 мг/дм³ CaCl_2 (рис. 13).

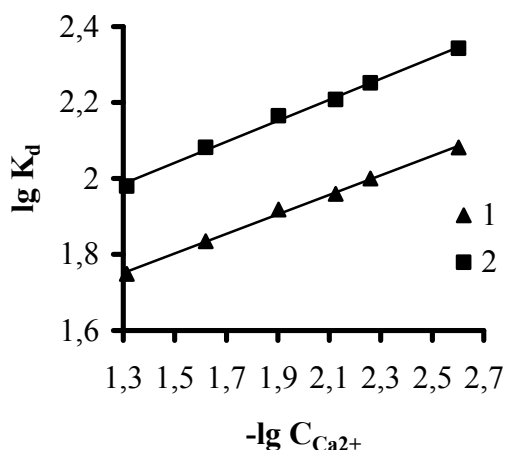
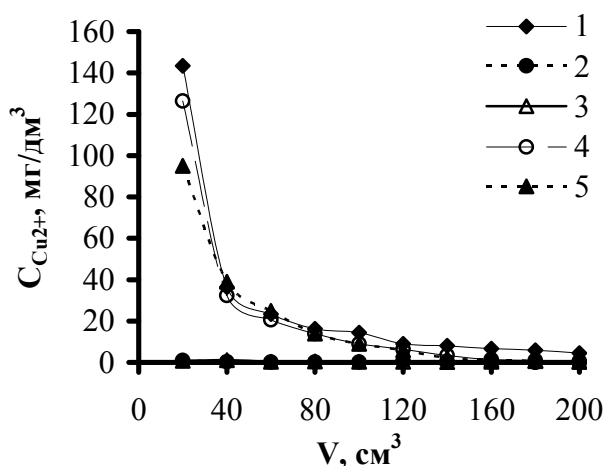


Рисунок 12 – Залежність сорбції Cu^{2+} фосфорильованими вуглецевими сорбентами від концентрації іонів Ca^{2+} у координатах ($\lg K_d$) – ($-\lg C_{\text{Ca}^{2+}}$):
1 – ТМ-3; 2 – ТМ-4



$y_1 = 8134,6x^{-1,4076}$; $R^2 = 0,987$; ($20 \leq x \leq 200$) – крива 1;
 $y_4 = 160783x^{-2,2429}$; $R^2 = 0,921$; ($20 \leq x \leq 200$) – крива 4;
 $y_5 = 160,89e^{-0,0302x}$; $R^2 = 0,993$; ($20 \leq x \leq 200$) – крива 5.

Рисунок 13 – Залежність десорбції іонів Cu^{2+} з ТМ-4 від типу та об'єму пропущеного елюенту:
1 – H_2SO_4 0,1М; 2 – H_2SO_4 0,01М; 3 – Ca^{2+} 500 мг/дм³; 4 – Трилон Б 0,1 моль екв/дм³;
5 – $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 1 моль-екв/дм³

Криві практично зливаються і концентрація Cu^{2+} в елюаті не перевищувала 1 мг/дм³, а частка десорбованих іонів міді не перевищувала 1 %. Значно більш помітний десорбуючий вплив мали 0,1 М розчин H_2SO_4 і розчини комплексоутворювачів (Трилон Б, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$).

П'ятий розділ присвячено дослідженню властивостей отриманих композиційних сорбентів на основі цеолітів і феритів у вилученні іонів важких металів з водних розчинів.

У системі цеолітний сорбент-сорбат (Cu^{2+}) була досліджена кінетика сорбції на відповідність моделям псевдо-першого, псевдо-другого порядків та дифузійної моделі Вебера-Морріса.

Ізотерми сорбції іонів Cu^{2+} на композиційному сорбенті цеоліт-гумінові кислоти і немодифікованому цеоліті (НЦ) описуються моделлю Ленгмюра. Гранична питома сорбція становила 6,9 і 12,1 мг/г для НЦ і Ц-ГК відповідно. На немодифікованому цеоліті адсорбція проходить за рахунок іонообмінних властивостей природного цеоліту. На модифікованому цеоліті адсорбція проходить краще в першу чергу за рахунок зв'язування з кисневмісними групами гумінових кислот, осаджених на поверхні сорбенту.

Отримані результати дослідження впливу вмісту солей Na^+ , Ca^{2+} та Fe^{3+} на процес сорбції іонів міді цеолітними сорбентами показують, що в усіх випадках питома сорбційна ємність сорбенту Ц-ГК вища, ніж НЦ (табл. 16).

Таблиця 16 – Вплив сторонніх катіонів на сорбцію Cu^{2+} немодифікованим цеолітом (НЦ) та цеоліт-гуматним сорбентом (Ц-ГК) ($C_{\text{Cu}^{2+}\text{поч}}=100 \text{ мг/дм}^3$)

$C_{\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Fe}^{3+}}, \text{мг/дм}^3$	$C_{\text{Cu}^{2+}\text{зал}} \text{мг/дм}^3$		а, мг/г		K_d	
	НЦ	Ц-ГК	НЦ	Ц-ГК	НЦ	Ц-ГК
Na^+						
0	40,5	30	2,975	3,5	73,5	116,7
20	43	32,1	2,85	3,395	66,3	105,8
50	45,4	34	2,73	3,3	60,1	97,1
100	47,5	34,5	2,625	3,275	55,3	94,9
200	47,9	35	2,605	3,25	54,4	92,9
500	48,2	34,8	2,59	3,26	53,7	93,7
Ca^{2+}						
0	40,5	30	2,975	3,5	73,5	116,7
20	46	35,9	2,7	3,205	58,7	89,3
50	49,5	39,3	2,525	3,035	51,0	77,2
100	52,3	43	2,385	2,85	45,6	66,3
200	54,9	45,7	2,255	2,715	41,1	59,4
500	55,5	46,2	2,225	2,69	40,1	58,2
Fe^{3+}						
0	40,5	30	2,975	3,5	73,5	116,7
20	50	35,8	2,5	3,21	50,0	89,7
50	60,5	44	1,975	2,8	32,6	63,6
100	65,8	55,3	1,71	2,235	26,0	40,4
200	69,5	62,2	1,525	1,89	21,9	30,4
500	75	66,5	1,25	1,675	16,7	25,2

Це можна пояснити більшою кількістю активних сорбційних центрів на поверхні композиційного сорбенту, створених за рахунок введення у склад сорбенту гумінових кислот. Падіння питомої сорбції Cu^{2+} з ростом концентрації сторонніх катіонів на композиційному сорбенті і немодифікованому цеоліті практично співпадають. Цеоліт є природним мінеральним іонообмінником, і гумінові кислоти також містять велику кількість карбоксильних та фенольних кислотних груп. Таким чином, при модифікації цеоліту до складу композиційного сорбенту вноситься додаткова кількість активних неспецифічних центрів, кислотних за природою, які не проявляють селективність по відношенню до d-металів.

Вплив концентрації сторонніх іонів на коефіцієнт розподілу іонів Cu^{2+} (K_d) між водним розчином і твердою фазою в координатах $(\lg K_d) - (-\lg C(\text{Me}^{m+}))$ описується емпіричними лінійними залежностями (рис. 14).

Іони натрію у конкурентній сорбції здатні витіснити іони міді лише з катіонообмінних центрів самого цеоліту, в той час як осаждена фаза гумінових кислот утримує Cu^{2+} . Іони Ca^{2+} і Fe^{3+} мають вищий заряд і конкурують з іонами міді також за фіксацію на кислотних центрах гумінових кислот. В обох випадках тангенс кута нахилу для сорбції на Ц-ГК вищий, ніж для НЦ, що відображає збільшення загальної кількості активних центрів сорбції внаслідок обробки цеоліту гуматами саме за рахунок збільшення кількості кислотних іонообмінних центрів.

Досліджено процес сорбції Cu^{2+} у динамічних умовах сорбентом Ц-ГК (рис. 15). Розрахований ступінь вилучення Cu^{2+} – 93,4 %, динамічна ємність до проскоку – 8,1 мг/г, повна динамічна сорбційна ємність становила 8,5 мг/г, що менше, ніж питома ємність у статичних умовах.

Досліджено процес вилучення іонів Fe^{2+} цеолітними сорбентами НЦ і Ц-ГК. Кінетика сорбції описується моделлю псевдо-другого порядку. На основі отриманих експериментальних даних були побудовані ізотерми сорбції іонів Fe^{2+} згідно моделей Ленгмюра і Фрейндліха та розраховані їх параметри.

Досліджено процес десорбції Cu^{2+} з Ц-ГК розчинами H_2SO_4 різних концентрацій (рис. 16). Кислота з $\text{C}(\text{H}_2\text{SO}_4)=0,001$ М не вимиває Cu^{2+} з цеоліт-гуматного композиційного сорбенту. При збільшенні концентрації кислоти до 0,01 М спостерігалось вимивання 21,2 % сорбованої міді внаслідок руйнування найменш стійких комплексів гуматів з Cu^{2+} . Кислота з концентрацією 0,1 М

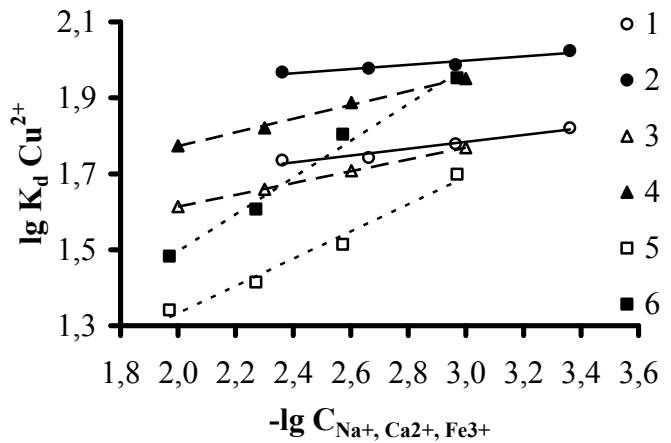


Рисунок 14 – Залежність сорбції іонів Cu^{2+} сорбентами НЦ (1, 3, 5) і Ц-ГК (2, 4, 6) від концентрації іонів Na^+ (1, 2), Ca^{2+} (3, 4) і Fe^{3+} (5, 6) в логарифмічних координатах

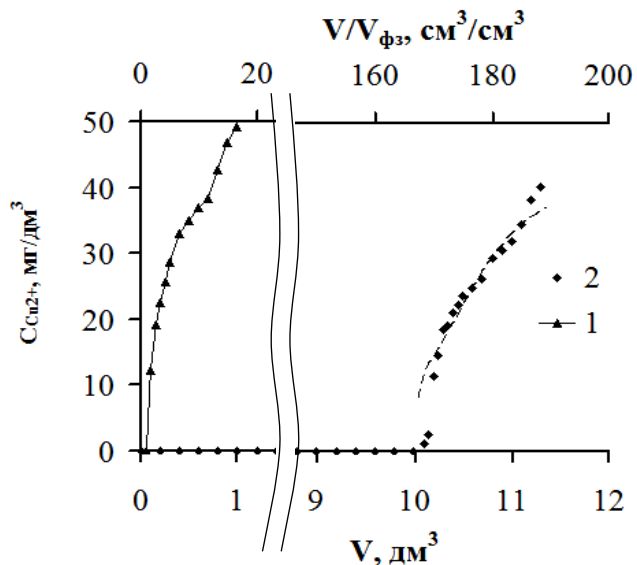


Рисунок 15 – Сорбція іонів Cu^{2+} на Ц-ГК в динамічних умовах (пунктирна крива – розрахована за моделлю Томаса). Висота завантаження – 8,5 см (1) і 17 см (2), об'єм фільтруючого завантаження – 29 см^3 (1) і 59 см^3 (2). $\text{C}_{\text{Cu}^{2+}\text{поч}}$ і швидкість фільтрування: 1 – 52,4 мг/дм^3 , 0,35 м/год; 2 – 40,3 мг/дм^3 , 0,88 м/год

вимиває з сорбенту близько половини Cu^{2+} . Вилучення 96,4 % міді досягалося при використанні 1 М H_2SO_4 .

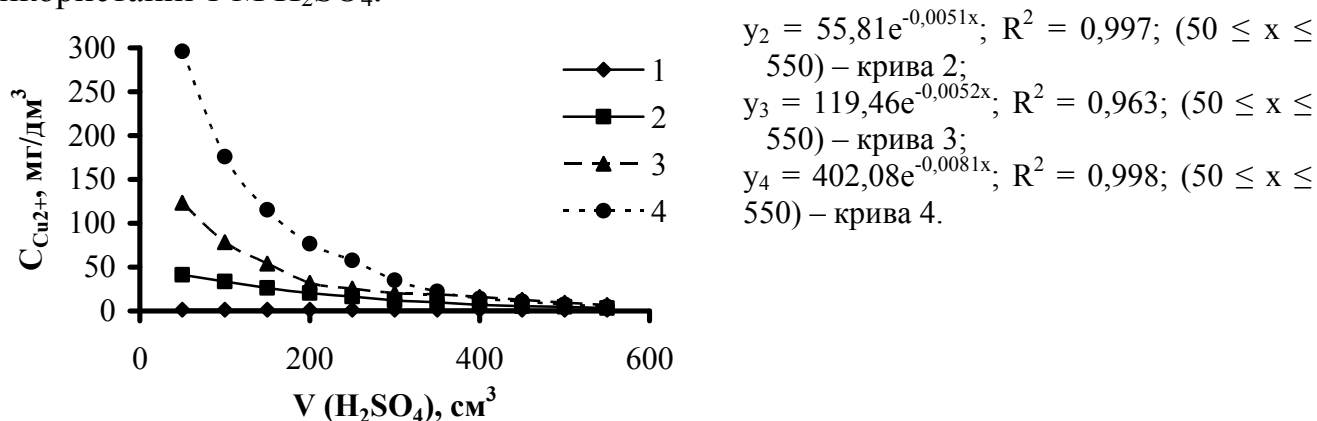
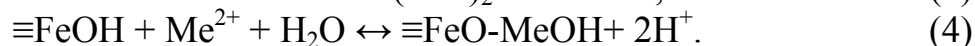
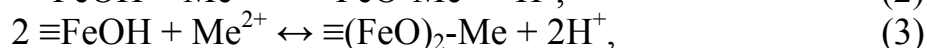
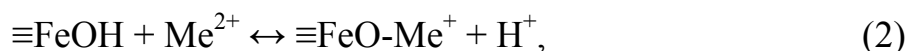


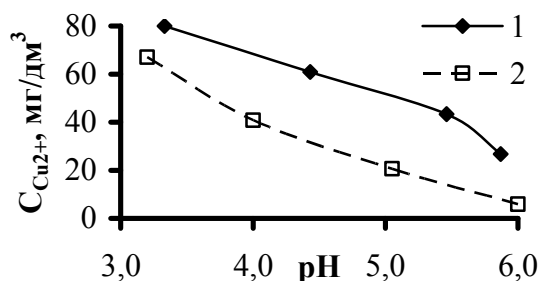
Рисунок 16 – Залежність десорбції іонів Cu^{2+} з Ц-ГК від концентрації H_2SO_4
 1 – 0,001 М; 2 – 0,01 М; 3 – 0,1 М; 4 – 1 М

Сорбція катіонів міді на поверхні магнетиту з точки зору теорії поверхневого комплексоутворення пояснюється утворенням ковалентного зв'язку з поверхневими ОН-групами (внутрішньосферне комплексоутворення, специфічна адсорбція) за такими схемами:



Підвищення рН розчину зміщує рівновагу цих реакцій у бік утворення поверхневих комплексів, що і є причиною збільшення ефективності вилучення міді із зростанням рН (рис. 17). У випадку магнетиту, модифікованого тіокарбамідом, хелатоутворення іонів міді з неподіленими електронними парами атомів азоту та сірки тіокарбаміду є додатковим механізмом зв'язування іонів міді. Найнижчі досягнуті концентрації 26,8 mg/dm^3 і 5,9 mg/dm^3 відповідно для немодифікованого (НММ) і модифікованого (ММ) магнетиту.

Розраховані параметри ізотерм Ленгмюра сорбції Cu^{2+} наведено в табл. 17.



$$y_1 = -3,2702x^2 + 10,168x + 81,879; \quad R^2 = 0,987; (3,3 \leq x \leq 5,9) \text{ – крива 1};$$

$$y_2 = 4,2992x^2 - 60,974x + 217,46; \quad R^2 = 0,998; (3,2 \leq x \leq 6) \text{ – крива 2}.$$

Рисунок 17 – Залежність залишкової концентрації іонів Cu^{2+} від рН при сорбції магнетитом НММ (1) та ММ (2) ($C_{\text{Cu}^{2+}\text{поч}}=100 \text{ mg/cm}^3$)

Таблиця 17 – Параметри ізотерм Ленгмюра для сорбції Cu^{2+} на НММ та ММ

Сорбент	$a_{\text{max експ.}}$ мг/г	$a_{\text{max експ.}}$ ммоль-екв/г	K_L	a_{max} , мг/г	R^2
НММ	65	2,02	0,015	63	0,9938
ММ	83	2,59	0,013	80	0,9953

Дослідження ефективності вилучення іонів Cu^{2+} на НММ і ММ в присутності солей Ca^{2+} (табл. 18) показали, що сорбційні властивості немодифікованого магнетиту знижуються на незначну величину, а у модифікованого магнетиту вони лишалися практично незмінними при зростанні концентрації Ca^{2+} до 400 мг/дм^3 .

Таблиця 18 – Питома сорбційна ємність феритних сорбентів і коефіцієнти розподілу (K_d) при різних початкових концентраціях Ca^{2+} ($C_{\text{Cu}^{2+}\text{поч}}=50 \text{ мг/дм}^3$)

$C_{\text{Ca}^{2+}}, \text{ мг/дм}^3$	НММ			ММ		
	$C_{\text{Cu}^{2+}\text{зал}}, \text{ мг/дм}^3$	$a, \text{ мг/г}$	$K_d \text{ Cu}^{2+}$	$C_{\text{Cu}^{2+}\text{зал}}, \text{ мг/дм}^3$	$a, \text{ мг/г}$	$K_d \text{ Cu}^{2+}$
0	2,22	47,78	1076	1,12	48,88	2182
50	2,92	47,08	806	1,2	48,8	2033
100	3,64	46,36	637	1,29	48,71	1888
200	4,31	45,69	530	1,29	48,71	1888
400	4,84	45,16	467	1,47	48,53	1651

Залежність залишкової концентрації Cu^{2+} від часу сорбції композиційним сорбентом КУ-2-8-М показана на рис 18. Зниження концентрації міді найкраще описується кінетичною моделлю псевдо-першого порядку. Ізотерма сорбції іонів міді на композиційному сорбенті КУ-2-8-М відповідає моделі Ленгмюра. Величина граничної сорбційної ємності становила 170 мг/г .

Насичений іонами Cu^{2+} КУ-2-8-М був проаналізований на електронному мікроскопі на відносний вміст Cu , Fe і S , розподіл яких по глибині зерна сорбента представлені у табл. 19.

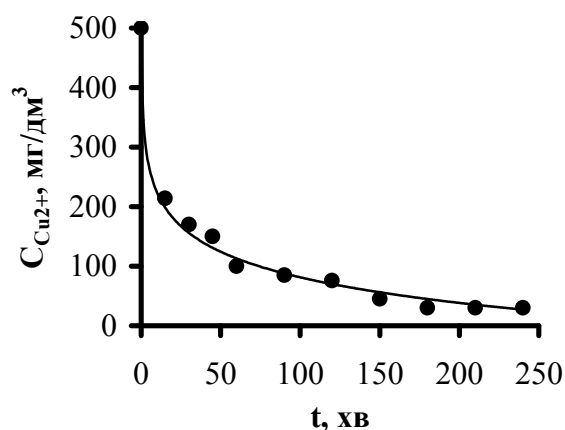


Рисунок 18 – Зміна залишкової концентрації Cu^{2+} ($C_{\text{Cu}^{2+}\text{поч}}=500 \text{ мг/дм}^3$) від часу сорбції на КУ-2-8-М

Таблиця 19 – Відносний розподіл елементів Fe , Cu і S по глибині зерна КУ-2-8-М

Глибина, мкм	Відносний вміст, %		
	Fe	Cu	S
0	32,12	45,45	22,44
27	46,65	49,03	10,31
54	28,74	50,16	21,10
81	19,32	44,86	35,82
108	18,80	46,32	34,88
135	18,19	45,70	36,11
162	18,40	46,88	34,72
189	21,50	44,22	34,28
216	18,99	46,62	34,39
243	20,08	41,66	38,26

У шарах зерна іоніту, близьких до поверхні, спостерігався відносно високий вміст заліза і низький вміст сірки, що пояснюється осадженням зерен синтетичного магнетиту переважно на малу глибину. Мідь розподілялася на всю глибину зерна іоніту, тобто в процес вилучення іонів Cu^{2+} залучений весь об'єм сорбційного матеріалу, а не тільки приповерхневі шари.

При вивченні динаміки сорбції іонів Cu^{2+} загальний пропущений через колонку з КУ-2-8-М об'єм модельного розчину до повного насичення сорбенту склав 18 дм^3 , що становить 1150 об'ємів фільтруючого завантаження $V_{\text{фз}}$ (рис. 19). Повне видалення іонів міді спостерігалось до об'єму 4 дм^3 . Загальна ефективність сорбції склала $81,3 \%$, а повна питома динамічна сорбційна ємність – 141 мг/г . Для КУ-2-8-М-Т ці показники становили: об'єм пропущеного розчину до проскоку – $7,5 \text{ дм}^3$, об'єм пропущеного модельного розчину до насичення – 22 дм^3 , загальна ефективність – $85,5 \%$, а повна динамічна сорбційна ємність – 186 мг/г .

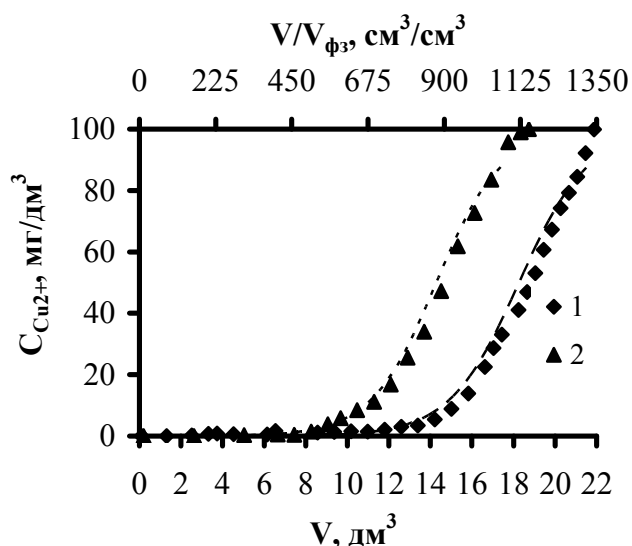


Рисунок 19 – Криві сорбції Cu^{2+} на КУ-2-8-М-Т (1) і КУ-2-8-М (2) у динамічних умовах

Ефективність вилучення Cu^{2+} композиційним сорбентом в присутності Ca^{2+} не знижувалася (табл. 20). При цьому рН очищуваних розчинів не змінювалася, що важливо для очисних споруд у системах оборотного водокористування на підприємствах.

Таблиця 20 – Коефіцієнти розподілу (K_d) та коефіцієнти розділення Cu^{2+} і Ca^{2+} ($C_{\text{Cu}^{2+}\text{поч}}=250 \text{ мг/дм}^3$) при сорбції на КУ-2-8-М

$C_{\text{Ca}^{2+}\text{поч.}}, \text{ мг/дм}^3$	$C_{\text{Cu}^{2+}\text{кін.}}, \text{ мг/дм}^3$	$C_{\text{Ca}^{2+}\text{кін.}}, \text{ мг/дм}^3$	$C_{\text{Fe}}, \text{ мг/дм}^3$	$K_d \text{ Cu}^{2+}$	$K_d \text{ Ca}^{2+}$	К розділення
0	20	0	$<0,01$	1150	–	–
25	16	0	$<0,01$	1463	–	–
50	20	3	$<0,01$	1150	2400	0,5
100	22	5	$<0,01$	1036	1900	0,5
200	18	22	$<0,01$	1289	809,1	1,6
500	20	315	$<0,01$	1150	58,7	19,6
1000	20	861	$<0,01$	1150	16,1	71,2
2000	20	1784	$<0,01$	1150	12,1	95,0

У шостому розділі показані результати сорбційного вилучення неорганічних і органічних поллютантів, що мають відновні властивості: Mn^{2+} , Fe^{2+} , нафти, фенолу, аніонних і неіоногенних поверхнево-активних речовин (ПАР), барвників з використанням композиційного вуглецевого сорбенту F300- MnO_2 .

На рис. 20 представлено ізотерми сорбції іонів Mn^{2+} на сорбенті F300- MnO_2 і немодифікованому вугіллі F300. На F300- MnO_2 , окрім сорбції, відбувається окислення Mn^{2+} до Mn(IV) і осідання його у порах вугілля, насичення сорбенту не спостерігається, оскільки нові шари оксиду накладаються на вже існуючі.

Вплив швидкості фільтрування модельних розчинів на сорбцію Fe^{2+} сорбентами F300- MnO_2 і F300 показано на рис. 21. Динаміка сорбції Fe^{2+} задовільно описується моделлю Томаса.

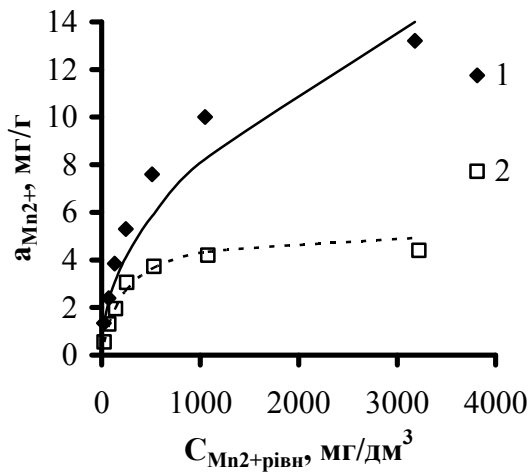


Рисунок 20 – Ізотерми сорбції іонів Mn^{2+} на F300-MnO₂ (1) і F300 (2)

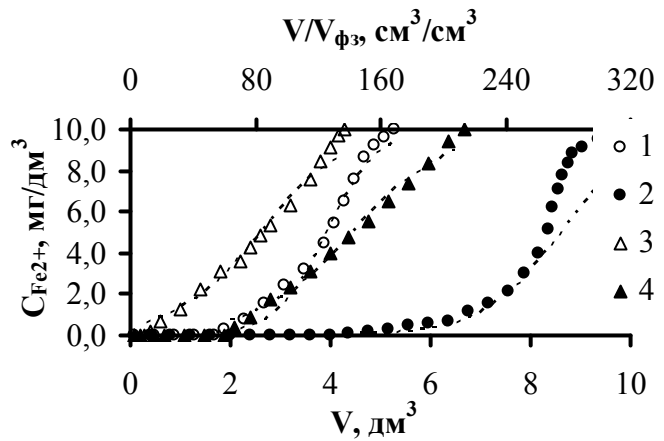
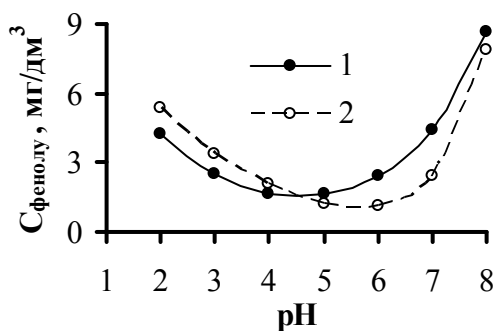


Рисунок 21 – Залежність сорбції Fe^{2+} у динамічних умовах на F300 (1, 3) і F300-MnO₂ (2, 4) при швидкостях фільтрування 0,95 м/год (1, 2) і 1,9 м/год (3, 4) ($C_{Fe^{2+}поч}=10$ мг/дм³)

$Fe(III)$ як продукт окислення осідає у порах зерен вугілля. Це спостерігалось для обох швидкостей фільтрування і для обох сорбентів. На виході з колонки фіксувалася лише залишкова концентрація Fe^{2+} .

Результати досліджень адсорбції фенолу сорбентами F300 і F300-MnO₂ в залежності від pH розчинів показані на рис. 22. У сильноокислому середовищі ступінь очистки сягав 91 % для F300-MnO₂, 89 % для F300 і зростав до 97-98 % з підвищенням pH до 4-5 для F300-MnO₂ і 5-6 для F300. При сорбції фенолу, очевидно, важливу роль відіграє електростатичне притягання негативно-заряджених фенолят-іонів та позитивно заряджених активних центрів активованого вугілля та зерен MnO₂ у випадку F300-MnO₂.

Дослідження вилучення фенолу на F300-MnO₂ і F300 при 10, 20, 30 і 40 °C показали, що з підвищенням температури залишкова концентрація фенолу знижувалася вдвічі (рис. 23), що вказує на ендотермічний процес сорбції.



$$y_1 = 0,5415x^2 - 4,7715x + 11,811; R^2 = 0,981; (2 \leq x \leq 8) - \text{крива 1};$$

$$y_2 = 0,1229x^3 - 1,2225x^2 + 2,3175x + 4,4757; R^2 = 0,982; (1 \leq x \leq 8) - \text{крива 2}.$$

Рисунок 22 – Залежність залишкової концентрації фенолу від pH сорбції на F300-MnO₂ (1) і F300 (2) ($C_{фенолу поч}=50$ мг/дм³)

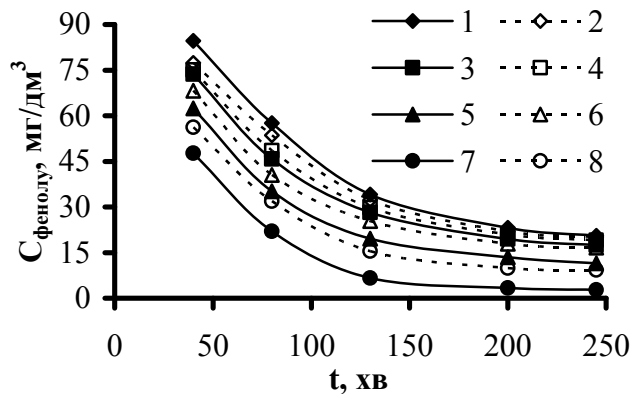


Рисунок 23 – Зниження концентрації фенолу від часу сорбції на F300-MnO₂ (1, 3, 5, 7) і F300 (2, 4, 6, 8) при температурах 10 °C (1, 2), 20 °C (3, 4), 30 °C (5, 6), 40 °C (7, 8) ($C_{поч.}=200$ мг/дм³)

Кінетична модель псевдо-другого порядку більш точно описує процес сорбції фенолу, її константи швидкості k_2 були використані для розрахунку енергії активації сорбції за допомогою рівняння Арреніуса (рис. 24). Отримані значення величини енергії активації сорбції фенолу для F300-MnO₂ дорівнює 30,26 кДж/моль, а для немодифікованого вугілля – 9,48 кДж/моль. Для модифікованого вугілля величина енергії активації за своїм значенням наближається до межі, яка умовно встановлена для розділення фізичної та хемосорбції.

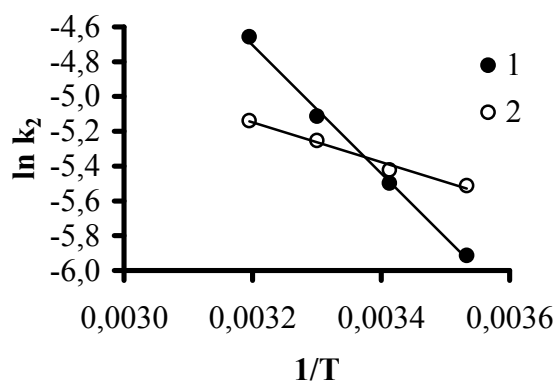


Рисунок 24 – Графік у координатах $\ln k_2 - 1/T$ для адсорбції фенолу на F300-MnO₂ (1) і F300 (2)

Протікання процесів окислення фенолу на осадженому у порах вугілля MnO₂ було підтверджено також побудованими ізотермами сорбції (рис. 25). Питома адсорбція фенолу на F300-MnO₂ збільшилася з 50 мг/дм³ до 240 мг/дм³ при збільшенні часу сорбції з 1 до 24 год. Гранична сорбційна ємність вугілля F300 по фенолу становила 176 мг/г.

Гранична сорбційна ємність F300 по нафті при тривалості сорбції 24 год складала 67,8 мг/г. У випадку F300-MnO₂ отримана сорбційна ємність була далека від насичення, а досягнута величина становила 121,8 мг/г з тенденцією до подальшого зростання (рис. 26).

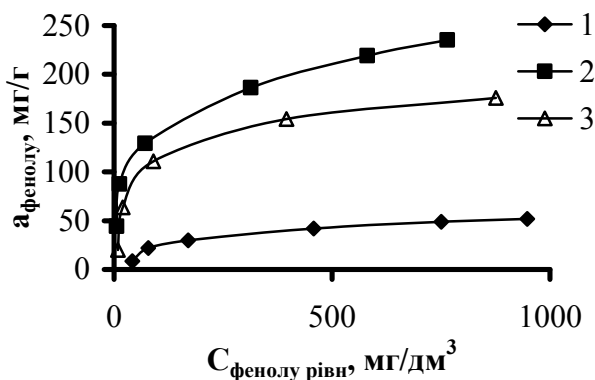


Рисунок 25 – Ізотерми сорбції фенолу на F300-MnO₂ (1, 2) і F300 (3) при тривалості сорбції 1 год (1) і 24 год (2, 3)

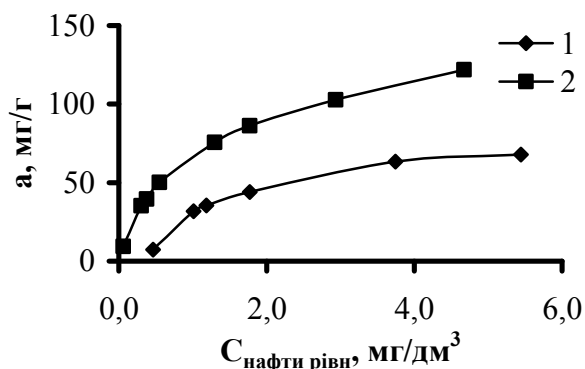


Рисунок 26 – Ізотерми сорбції нафти на F300 (1) і F300-MnO₂ (2)

Ізотерми сорбції аніонної ПАР сульфонолу НП-3 та неіоногенної ПАР ОП-7 на F300 та F300-MnO₂ показані на рис. 27 і 28 відповідно. На відміну від сульфонолу НП-3, з ОП-7 не спостерігається покращення ступеня очистки при контакті з F300-MnO₂. У процесах видалення ОП-7 з розчину переважають процеси сорбції, а не окислення. Молекули ОП-7 електрично-нейтральні, взаємодія з часточками MnO₂ дуже слабка, тому вірогідність контакту молекул ОП-7 з зернами окисника менша. Гірша очистка є наслідком більшого розміру

молекули ОП-7, порівняно з сульфолом НП-3 і, ймовірно, сповільненою дифузією ОП-7 у порах вугілля.

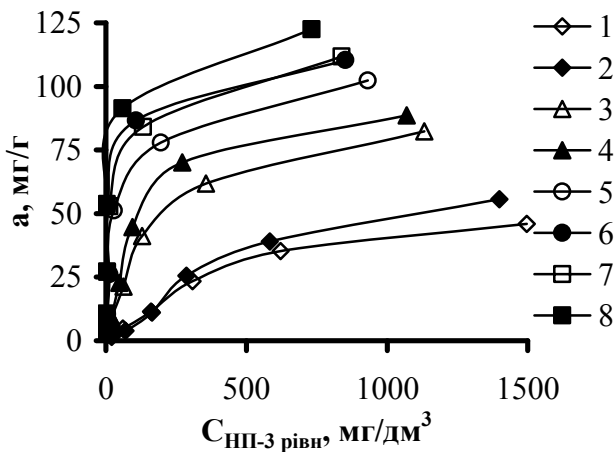


Рисунок 27 – Ізотерми сорбції сульфолу НП-3 на F300 (1, 3, 5, 7) і F300-MnO₂ (2, 4, 6, 8) при тривалості сорбції 1 доба (1, 2), 3 доби (3, 4), 7 діб (5, 6) та 10 діб (7, 8)

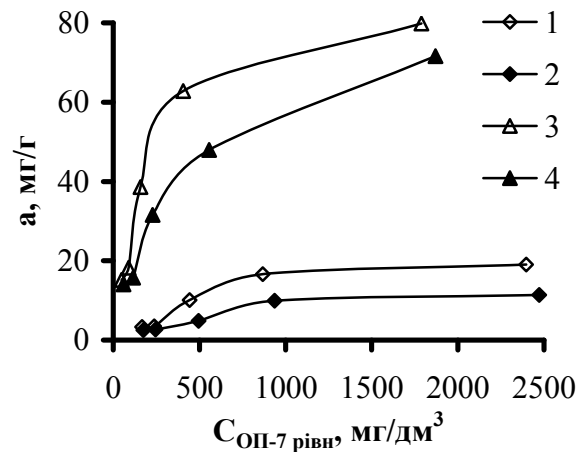


Рисунок 28 – Ізотерми сорбції ОП-7 на вугіллі F300 (1, 3) і F300-MnO₂ (2, 4) при тривалості сорбції 1 доба (1, 2) та 14 діб (3, 4)

Як об'єкти дослідження використовувалися також барвники, які часто містяться у стічних водах. Як видно з ізотерм сорбції анілінового синього на F300-MnO₂ та F300 (рис. 29), сорбція протікає не надто ефективно, перш за все через великі розміри молекули. Розміри молекул метиленового синього значно менші і для них доступні не тільки мезо- і макропори, але і мікропори, тому сорбція протікає значно краще (рис. 30).

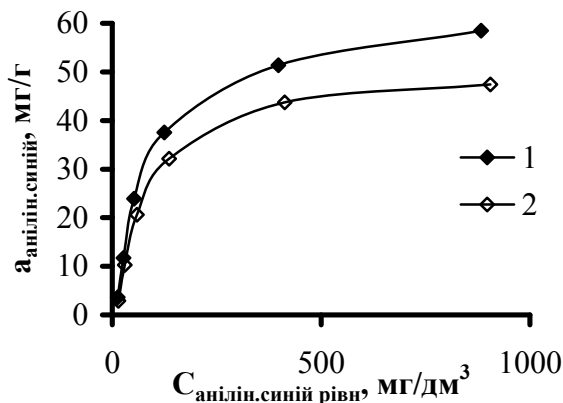


Рисунок 29 – Ізотерми сорбції анілінового синього на F300-MnO₂ (1) і F300 (2) (час сорбції 10 діб)

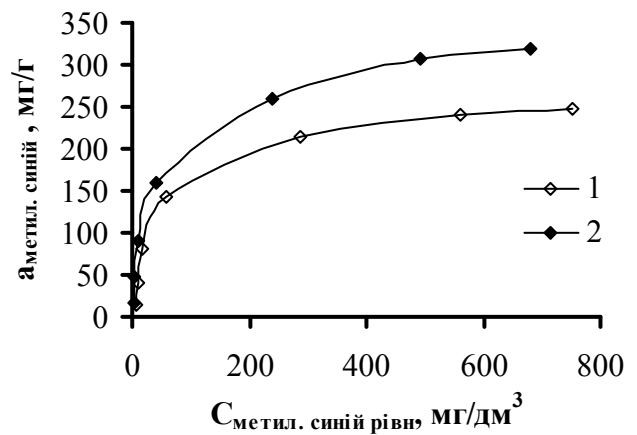


Рисунок 30 – Ізотерми сорбції метиленового синього на F300 (1) і F300-MnO₂ (2) (час сорбції 1 доба)

У цьому розділі сформульовано наукові основи створення сорбентів, селективних по відношенню до важких металів, та сорбентів комплексної дії. Селективність сорбенту, яка відображається у величині коефіцієнту розподілу іонів важких металів у системі тверда фаза/розчином та коефіцієнту розділення основного й заважаючого катіонів, залежить від катіонообмінної здатності сорбенту, тобто, частки металу, який вилучається за рахунок неспецифічної

сорбції. Селективність підвищується при зменшенні концентрації сильнокислотних катіонообмінних центрів, оскільки при цьому усувається конкуренція між іонами важких металів та лужних і лужноземельних металів, які активно витісняють перші з катіонообмінних центрів.

Співвідношення між неспецифічною і специфічною сорбцією можна змінити, ввівши у структуру сорбенту додаткові активні центри, здатні утворювати поверхневі комплекси з іонами важких металів. Важкі метали є d-металами, мають вільну орбіталь і здатні фіксуватися на активних центрах сорбентів за рахунок ван-дер-ваальсових сил з атомами кисню, азоту, сірки, фосфору, які містять неподілену електронну пару – тобто, специфічної сорбції, до чого не здатні лужні і лужноземельні метали.

Для лігноцелюлозної сировини це досягалося шляхом хімічної взаємодії кислотних центрів з лужними азото- і сірковмісними речовинами – карбамідом, сумішшю тіокарбаміду і параформу, а також при введенні гетероатомів фосфору. Фосфорильований вуглецевий сорбент є частково карбонізованим лігноцелюлозним сорбентом. Достатньо розвинута поверхня сорбенту з переважним вмістом мезопор і наявність як неполярних гідрофобних ділянок, так і гідрофільних центрів на поверхні сорбенту дають можливість використовувати його як сорбент комплексної дії.

Композиційний сорбент на основі сильнокислотного катіоніту КУ-2-8 і магнетиту містить відносно невелику залишкову катіонообмінну ємність, а основна ємність сорбенту по важких металах припадає на кисневмісні нанорозмірні часточки магнетиту, розміщені у порах катіоніту. Цей матеріал мав найвищу серед досліджених сорбентів питому ємність по важких металах і зберігав високі значення коефіцієнту розділення при сорбції в присутності солей кальцію. Додаткової сорбційної ємності композиційний сорбент набував при внесенні у склад композиту сульфідної сірки у вигляді тіокарбаміду.

На відміну від вищезгаданих сорбентів, малу сорбційну ємність і селективність по відношенню до іонів важких металів мав композиційний цеоліт-гуматний сорбент, що можна пояснити великою часткою катіонного обміну у структурі механізмів вилучення важких металів. Сам цеоліт є природним катіонообмінником, а осаджені на його поверхні гумінові кислоти також вносили додаткові катіонообмінні центри, придатні для вилучення іонів металів з води.

Активоване вугілля, яке традиційно використовується як ефективний сорбент органічних забруднюючих речовин на стадії доочищення води, після його модифікації розчином KMnO_4 , внаслідок чого на поверхні пор осаджувався MnO_2 , перетворювалося на ефективний окисник розчинених органічних і неорганічних поліютантів-відновників. Його ефективність у процесі деманганації була значно більша, ніж у вихідного вугілля, а при вилученні органічних сполук кращі результати спостерігалися, коли органічний поліютант у воді знаходився у вигляді аніону або дрібнодисперсної емульсії з негативним ξ -потенціалом часточок.

На основі результатів досліджень запропоновано принципові технологічні схеми селективного вилучення іонів важких металів (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) (рис. 31) та органічних забруднювачів з оборотних промислових вод з метою отримання

технічної води достатньої якості. На очистку подається вода з $\text{pH} > 4$, яка пройшла попередню реагентну очистку для видалення основної кількості іонів важких металів (вміст важких металів на вході в очисні споруди до 10 мг/дм^3).

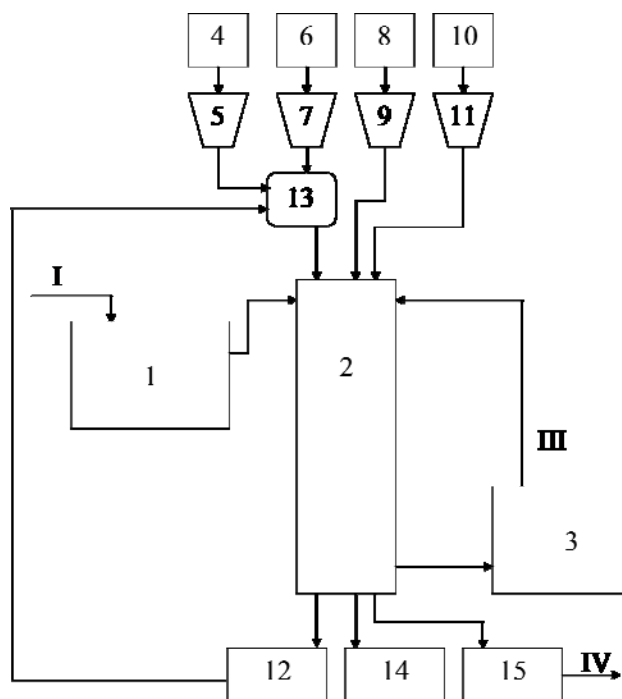


Рисунок 31 – Принципова технологічна
схема доочистки оборотних вод від
іонів важких металів

1 – бак-накопичувач води після попередньої очистки; 2 – фільтр з завантаженням сорбенту КУ-2-8-М; 3 – бак очищеної води; 4, 5 – розчинний і витратний бак FeSO_4 ; 6, 7 – розчинний і витратний бак FeCl_3 ; 8, 9 – розчинний і витратний бак NaOH ; 10, 11 – розчинний і витратний бак $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$; 12 – бак з розчином солей заліза; 13 – бак-змішувач солей заліза; 14 – бак промивних вод; 15 – резервуар з відпрацьованим регенераційним оксалатним розчином
I – подача води на очистку; II – подача води до споживача; III – вода на промивку; IV – регенераційний розчин на повторне використання або переробку

Вода надходить в резервуар-накопичувач (1) для усереднення її складу і вирівнювання потоку, звідки подається у колону з фільтруючим завантаженням з композиційного сорбенту КУ-2-8-М. Вода очищується до вмісту важких металів $<0,01$ мг/дм³, твердість і рН води не змінюються. Очищена вода стікає у бак (3), звідки подається у систему оборотного промислового водоспоживання. Регенерацію насиченого сорбенту КУ-2-8-М можна проводити 0,1-0,5 М (NH₄)₂C₂O₄, при цьому сорбовані важкі метали десорбуються у вигляді оксалатних комплексів у резервуар (15).

За проведеною техніко-економічною оцінкою вилучення іонів важких металів, собівартість очищення води за традиційною іонообмінною технологією становить 2 грн/м³, а з використанням КУ-2-8-М знижується до 0,51 грн/м³.

ВИСНОВКИ

1. Створено наукові основи спрямованого модифікування природних і синтетичних матеріалів та синтезу композиційних сорбентів, селективних до іонів важких металів, та встановлені фізико-хімічні закономірності процесу сорбції іонів металів у гетерогенній системі розчин-сорбент. Виявлені особливості сорбції іонів важких металів сорбентами різної природи, пов'язані зі структурою матеріалів, кількістю та доступністю і природою функціональних груп. Покращені сорбційні властивості модифікованих і синтезованих сорбентів пов'язані з формуванням активних центрів, здатних утворювати з іонами важких металів хелатні комплекси.

2. Сорбційна ємність та селективність сорбентів підвищувалася при введенні в структуру поверхневих активних центрів гетероатомів азоту, сірки та фосфору, до яких іони важких металів проявляли високу спорідненість і при цьому була відсутня взаємодія з іонами лужних та лужноземельних металів. Селективність вилучення іонів важких металів зростала зі зменшенням кількості кислотних катіонообмінних центрів, тобто, частки неспецифічної сорбції у структурі механізмів вилучення катіонів важких металів з водних розчинів.

3. Розроблено нові способи отримання композиційних та модифікованих сорбентів. Як основу отримання сорбентів використовували вуглецеву (активоване вугілля Filtrasorb 300), полімерну (природні біополімери – лігноцелюлозна сировина, синтетичний полімер – катіонообмінна смола), та мінеральну (природну – цеоліт (алюмосилікат), синтетичну – синтетичний магнетит) сировину. Перевагою сорбентів є широка сировинна база, доступність сировини, часто її відновлюваність і низька вартість, екологічна безпечність процесів отримання сорбентів.

4. Модифікування сорбентів дозволяє покращити їх рівноважно-кінетичні характеристики: підвищити граничну сорбційну ємність і скоротити час досягнення сорбційної рівноваги. Зростання сорбційної активності досягається за рахунок підвищення гідрофільності, набухання і пористості лігноцелюлозних матеріалів, збільшення кількості та доступності сорбційно-активних груп. Ізотерми сорбції, як правило, найкраще описуються моделлю мономолекулярної адсорбції Ленгмюра, а процес вилучення політатнів – кінетичним рівнянням псевдо-другого порядку.

5. Хімічне та фізико-хімічне модифікування лігноцелюлозної сировини обробкою розчином карбаміду, сумішшю тіокарбаміду і параформу, фосфатом амонію з наступною термообробкою дозволяють направлено створювати сорбційні центри різної природи. Сорбція іонів важких металів сорбентом лігноцелюлозного походження є ендотермічним процесом, який можна розглядати як комплексний процес, що включає хемосорбцію, комплексоутворення, осадження у вигляді гідроксидів, іонний обмін, адсорбцію за рахунок фізичних сил, проникнення у внутрішні капіляри в структурі целюлозної матриці під дією градієнта концентрацій і за рахунок дифузії через клітинну стінку. Встановлено участь функціональних груп целюлозних матеріалів в зв'язуванні іонів важких металів в хелатні комплекси та визначено шляхи розробки нових ефективних, екологічно чистих та біологічно інертних сорбентів.

6. Визначено умови хімічного модифікування лігноцелюлозної сировини з метою створення додаткових сорбційних азото- і сірковмісних центрів для вилучення важких металів з водних розчинів, досліджено кінетику, термодинаміку та ізотерми сорбції, встановлено вплив одно-, дво- та тризарядних катіонів та гумінових кислот на ефективність вилучення важких металів розробленими сорбентами. Максимальна сорбційна ємність зменшувалась в ряду $\text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ для немодифікованої і модифікованої карбамідом соснової тирси зі зменшенням величини іонного індексу металів.

7. Отримано фосфоровмісний сорбент карбонізацією лігноцелюлозної сировини в присутності активаторів $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, вивчено вплив концентрації

модифікатора, температури та часу термічної обробки на сорбційну ємність сорбенту по відношенню до важких металів. Досліджено кінетику і термодинаміку процесу сорбції, отримано ізотерми сорбції іонів важких металів. Гранична питома сорбційна ємність фосфоровмісного сорбенту по важким металам у кілька разів вища ніж ємність вихідної сировини. При зростанні фонового вмісту солей кальцію ефективність вилучення іонів міді розробленим сорбентом зменшувалася мало, на відміну від сорбції вихідним необробленим матеріалом.

8. Модифікований тіокарбамідом синтетичний магнетит показав кращі сорбційні властивості по показниках сорбційної ємності і селективності у порівнянні з немодифікованим магнетитом. Синтезовано композиційний сорбент на основі сильнокислотного катіоніту КУ-2-8, у порах якого осаджено нанорозмірні часточки синтетичного магнетиту Fe_3O_4 , поєднав у собі переваги великої питомої поверхні гелевого полімеру і відмінних сорбційних властивостей магнетиту. Ефективність вилучення іонів важких металів була досліджена у статичних і динамічних умовах. Методом рентгенівського мікроаналізу визначено розподіл елементів по зерну композиту до і після сорбції міді.

9. Досліджено умови отримання композиційного сорбенту цеоліт-гумінові кислоти та його сорбційні властивості у статичних та динамічних умовах. Присутність одно-, дво- та тризарядних катіонів пригнічує сорбційне вилучення іонів важких металів. Вплив концентрації сторонніх катіонів на коефіцієнт розподілу Cu^{2+} між водним розчином і твердою фазою добре описується емпіричними лінійними залежностями у логарифмічних координатах з тангенсом кута нахилу, який зростає з ростом заряду стороннього катіона.

10. Вивчено умови отримання композиційного сорбенту шляхом осадження MnO_2 у порах активованого вугілля Filtrasorb 300. Такий сорбент є ефективним для вилучення речовин-відновників: нафти, фенолу, поверхнево-активних речовин, барвників, марганцю (II) та заліза (II). Проведено дослідження процесів сорбції, визначено величини граничної сорбційної ємності по поліютантам органічної і неорганічної природи.

11. Створено принципів технологічні схеми вилучення іонів важких металів з водних розчинів композиційними та модифікованими сорбентами, які можуть бути успішно використані на практиці для доочистки технологічної води системи оборотного промислового водопостачання.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті, які входять до науково-метричних баз даних та до фахових видань

1. Гомеля Н. Д. Очистка нефтесодержащих вод окислением на MnO_2 / Н. Д. Гомеля, А. П. Хохотва // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2006. – № 2. – С. 59-61. Автору належить експериментальне дослідження ефективності окислення нафти у модельних розчинах.

2. Хохотва А. П. Очистка фенолсодержащих вод окислением на суспензии MnO_2 / А. П. Хохотва, Н. В. Мельникова // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2008. – № 5. – С. 59-61. Автору належить експериментальне дослідження ефективності окислення фенолу у розчинах.

3. **Хохотва О. П.** Моделювання процесу видалення йонів заліза (II) у колонці з Filtrasorb 300 / **О. П. Хохотва** // Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2010. – № 2. – С. 57-60. *Автору належить виконання експериментальних досліджень, обробка та аналіз отриманих даних.*

4. **Хохотва А. П.** Адсорбция тяжелых металлов сорбентом на основе сосновой коры / **А. П. Хохотва** // Химия и технология воды. – 2010. – № 6. – С. 604-612. (**Scopus**). *Автору належить виконання експериментальних досліджень, обробка та аналіз отриманих даних.*

5. **Khokhotva O.** The influence of dissolved organic carbon on sorption of heavy metals on urea-modified pine bark / **O. Khokhotva**, S. Waara // Journal of Hazardous Materials. – 2010. – Vol. 173. – P. 689-696. (Іноземне видання). *Автору належить проведення експериментів та обробка отриманих даних.*

6. **Khokhotva O.** The effect of environmental conditions on the stability of heavy metal filter material complex as assessed by the leaching of adsorbed metal ions / **O. Khokhotva**, S. Waara // Environmental Pollution. – 2011. – Vol. 159. – № 6. – P. 1461-1463. (Іноземне видання). *Автору належить виконання експериментальних досліджень та обробка отриманих даних.*

7. **Хохотва А. П.** Кинетика и термодинамика процесса удаления фенола на угле Filtrasorb 300 / **А. П. Хохотва**, Н. В. Панасюк // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – № 6. – 2011. – С. 54-57. *Автору належить методологія проведення експериментів, аналіз результатів та моделювання ефективності вилучення фенолу композиційним вугільним сорбентом від тривалості сорбції та температури.*

8. Антоненко Л. П. Очищення води від іонів міді нанопорошками / Л. П. Антоненко, Н. В. Чучуліна, **О. П. Хохотва**, Т. І. Демишок, О. М. Боженко // Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2011. – № 1. – С. 80-83. *Автору належить обробка та аналіз отриманих експериментальних даних.*

9. **Хохотва О. П.** Видалення йонів міді (II) сорбентом із тирси липи / **О. П. Хохотва**, С. В. Тернова // Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2012. – № 1. – С. 56-60. *Автору належить методологія проведення експериментів, обробка та аналіз отриманих результатів.*

10. **Хохотва О. П.** Видалення з води іонів міді модифікованим феритним сорбентом / **О. П. Хохотва**, Ю. І. Аветісян // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки. – 2014. – № 23. – С. 133-136. *Автору належить методика отримання модифікованого феритного сорбенту та оцінка його ефективності.*

11. **Хохотва О. П.** Соснова тирса: дослідження фізико-хімічних характеристик сорбенту / **О. П. Хохотва**, Ю. І. Аветісян, А. В. Дегтярьова // Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2014. – № 1. – С. 93-96. *Автору належить методологія титриметричного аналізу кислотно-основних властивостей тирси, обробка та аналіз отриманих результатів.*

12. Антоненко Л. П. Исследование влияния реконструкции нанопорошка на адсорбцию ионов меди / Л. П. Антоненко, **А. П. Хохотва**, Ю. Н. Заднипрянец,

В. В. Тимошенко, Т. И. Демышок, О. Н. Дзюбак // Вісник НТУ «ХПІ». Механіко-технологічні системи та комплекси. – 2014. – № 60 (1102). – С.3-8. (**Index Copernicus, WorldCat**). Автору належить обробка та аналіз отриманих експериментальних даних.

13. Аветисян Ю. И. Синтез композиционного сорбента для удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод / Ю. И. Аветисян, **А. П. Хохотва** // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2015. – Т. 4. – № 10(76). – С. 4-8. (**Scopus, Index Copernicus, WorldCat**). Автору належить метод отримання композиційного сорбенту, обробка та моделювання результатів експериментів.

14. **Хохотва О. П.** Використання композиційного сорбенту цеоліт-гумінові кислоти для вилучення іонів міді з водних розчинів / **О. П. Хохотва**, О. І. Кондратенко, К. О. Шкель // Вісник НТУ «ХПІ». Нові рішення в сучасних технологіях. – 2016. – №18 (1102). – С. 180-185. (**Index Copernicus, WorldCat**). Автору належить метод отримання композиційного цеолітного сорбенту та аналіз отриманих результатів.

15. **Хохотва А. П.** Влияние поверхностных свойств модифицированной сосновой коры на механизм сорбции тяжелых металлов из водных сред / **А. П. Хохотва**, Л. Йохансон-Вестхольм // Химия и технология воды. – 2017. – Т. 39. – № 3. – С. 270-282. (**Scopus**). Автору належить моделювання отриманих експериментальних даних для виявлення типів і характеристик кислотних і основних груп.

16. **Хохотва А. П.** Фосфорилированный углеродный сорбент для очистки воды от тяжелых металлов / **А. П. Хохотва**, К. А. Малыхина, П. В. Лиштва, Я. А. Федорок // Вестник НТУ «ХПІ». Новые решения в современных технологиях. – 2017. – № 7 (1229). – С. 205-210. (**Index Copernicus, WorldCat**). Автору належить методика проведення фосфорилування соснової тирси та оцінка її ефективності отриманих сорбентів.

17. **Хохотва О. П.** Сорбційне видалення іонів Cu(II) сосною тирсою, модифікованою тіокарбамідом і параформом / **О. П. Хохотва**, П. В. Лиштва // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки. – 2017. – № 28. – С. 358-365. Автору належить отримання модифікованої соснової тирси на оцінка її ефективності у вилученні іонів міді.

18. **Хохотва О. П.** Дослідження властивостей фосфорильованого сорбенту при вилученні іонів Cu(II) в присутності солей жорсткості / **О. П. Хохотва**, П. В. Лиштва // Вісник НТУ «ХПІ». Нові рішення в сучасних технологіях. – 2018. – № 9 (1285). – С. 256-262. (**Index Copernicus, WorldCat**). Автору належить методологія дослідження, частина експериментальних результатів та їх аналіз.

19. **Хохотва О. П.** Використання модифікованих і композиційних феритних сорбентів для селективного вилучення Cu^{2+} / **О. П. Хохотва**, Л. І. Бутченко, М. Д. Гомеля // Технічні науки та технології. – 2018. – № 1 (11). – С. 264-272. (**Index Copernicus, WorldCat**). Автору належить синтез феритних сорбентів та оцінка їхньої ефективності.

20. **Хохотва О. П.** Очищення нафтовмісних вод окисленням на композиційному вугільному сорбенті / **О. П. Хохотва** // Вісник НТУ «ХПІ». Нові рішення в сучасних технологіях. – 2018. – № 26 (1302). – С. 109-114. (**Index Copernicus**). Автору належить виконання експериментальних досліджень, обробка та аналіз отриманих даних.

21. **Хохотва О. П.** Вилучення Cu(II) композиційним цеоліт-гуміновим сорбентом у присутності сторонніх електролітів / **О. П. Хохотва**, Л. І. Бутченко // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2018. – № 4. – С. 23-27. (**Index Copernicus**). *Автору належить методологія проведення експериментів та аналіз отриманих результатів.*

22. **Хохотва О. П.** Окислення поверхнево-активних речовин на композиційному вугільному сорбенті / **О. П. Хохотва** // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки. – 2018. – № 29. – С. 46-52. *Автору належить виконання експериментальних досліджень, обробка та аналіз отриманих даних.*

23. **Хохотва А. П.** Сорбция меди и никеля фосфорилированными сорбентами в статических условиях / **А. П. Хохотва**, К. С. Маслянка // Вестник НТУ «ХПИ». Новые решения в современных технологиях. – 2019. – № 5 (1330). – С. 169-174. (**Index Copernicus, WorldCat**). *Автору належить методологія дослідження, частина експериментальних результатів та їх аналіз.*

Патенти на корисну модель

24. Патент на корисну модель № 27814 Україна, МПК (2006) B01D 39/00, B01J 20/00, B01J 20/30, C02F 1/00. Спосіб отримання фільтруючого матеріалу для видалення органічних речовин з води / **Хохотва О. П.**, Мельникова Н. В. // № 200708630; Заявл. 27.07.2007; Опубл. 12.11.2007, Бюл. № 21. *Автору належить отримання композиційного вугільного сорбенту та експериментальне підтвердження його ефективності.*

25. Патент на корисну модель № 98737 Україна, МПК C02F 1/62, B01J 20/00. Спосіб отримання композитного матеріалу для видалення іонів важких металів з води / **Хохотва О. П.**, Аветісян Ю. І. // № 201411040; Заявл. 09.10.2014; Опубл. 12.05.2015, Бюл. № 9. *Автору належить отримання композиційного сорбенту на основі катіонообмінної смоли та експериментальне підтвердження його ефективності.*

26. Патент на корисну модель № 119760 Україна, МПК C02F 101/20, B01J 20/30, B01J 20/24. Спосіб отримання композиційного гранульованого гумінового сорбенту на мінеральному носії для видалення важких металів з води / Гомеля М. Д., **Хохотва О. П.**, Прісікайло О. І. // № 201703051; Заявл. 31.03.2017. Опубл. 10.10.2017, Бюл. № 19. *Автору належить отримання композиційного цеоліт-гумінового сорбенту та експериментальне підтвердження його ефективності.*

Тези доповідей в збірках матеріалів конференцій

27. **Хохотва А. П.** Очистка вод от нефтепродуктов фильтрованием через зернистую окислительную загрузку // **А. П. Хохотва** // Екологія. Людина. Суспільство: матеріали IX Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, 17-19 травня 2006 р. – Київ, 2006. – С. 142.

28. **Хохотва О. П.** Окислення поверхнево-активних речовин на модифікованому вугіллі / **О. П. Хохотва**, Є. В. Краснова // Екологія. Людина. Суспільство: матеріали X Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, 16-21 травня 2007 р. – Київ, 2007. – С. 106-107.

29. **Хохотва А. П.** Очистка вод от фенола окислением на MnO_2 / **А. П. Хохотва**, Н. В. Мельникова // Екологія. Людина. Суспільство: матеріали X Міжнародної

науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, 16-21 травня 2007 р. – Київ, 2007. – С. 105.

30. **Хохотва А. П.** Очистка сточных вод от фенола окислением на модифицированном активированном угле / **А. П. Хохотва**, Н. В. Мельникова // Екологія. Людина. Суспільство: матеріали XI Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, 13-17 травня 2008 р. – Київ, 2008. – С. 151-152.

31. **Хохотва А. П.** Обезвреживание фенолов на активной окислительной загрузке / **А. П. Хохотва**, Н. В. Панасюк // Екологія. Людина. Суспільство: матеріали XII Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених. 13-17 травня 2009 р. – Київ, 2009. – С. 198.

32. **Khokhotva O.** Urea treated pine bark – a low cost sorbent with improved metal sorption characteristics / **O. Khokhotva**, S. Waara // Ecological Engineering: Proceedings of Polish Scientific Conference, 6-8 September 2009. – Gdansk, 2009.

33. **Хохотва А. П.** Эффективность обезвреживания фенола на окислительной загрузке при различных температурах / **А. П. Хохотва**, Н. В. Панасюк // Екологія. Людина. Суспільство: матеріали XIII Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, 19-23 травня 2010 р. – Київ, 2010. – С. 251-252.

34. **Khokhotva O.** The impact of changing environmental conditions on the retention of heavy metals adsorbed by pine bark / **O. Khokhotva** // Linnaeus ECO-TECH'10: Proceedings of International Conference on Technologies for Waste and Wastewater Treatment, Energy from Waste, Remediation of Contaminated Sites and Emissions Related to Climate, 22-24 November 2010. – Kalmar, 2010.

35. **Хохотва О. П.** Сорбційне видалення іонів міді (II) тирсою липи, модифікованою карбамідом / **О. П. Хохотва**, С. В. Тернова // Екологія. Людина. Суспільство: матеріали XIV Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, 19-23 травня 2011 р. – Київ, 2011. – С. 109-110.

36. **Khokhotva O.** Sorbent based on pine saw dust for the removal of copper (II) ions / **O. Khokhotva** // Ecobaltica' 2012: Proceedings of IX international youth science environmental forum, 29-30 November 2012. – St. Petersburg, 2012.

37. **Хохотва О. П.** Вплив солей на процес сорбції іонів міді (II) тирсою липи, модифікованою карбамідом / **О. П. Хохотва**, С. В. Тернова // Екологія. Людина. Суспільство: матеріали XV Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, 28-30 вересня 2012 р. – Київ, 2012. – С. 32-33.

38. **Khokhotva O.** Sorbent based on linden saw dust for the removal of copper (II) ions / **O. Khokhotva** // Linnaeus ECO-TECH'12: Proceedings of International Conference on Natural Sciences and Environmental Technologies for Waste and Wastewater Treatment, Remediation, Emissions Related to Climate, Environmental and Economic Effects, 26-28 November 2012. – Kalmar, 2012.

39. **Khokhotva O. P.** Removal of copper ions by modified ferritic sorbent / **O. P. Khokhotva**, I. I. Avetisian // Ecobaltica' 2013: Proceedings of X international youth science environmental forum, 6-7 December 2013. – St. Petersburg, 2013.

40. **Хохотва О. П.** Розробка селективного сорбенту для видалення іонів міді (II) з водних розчинів / **О. П. Хохотва**, Ю. І. Аветісян // Екологія. Людина. Суспільство: матеріали XVII Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, 21-23 травня 2014 р. – Київ, 2012. – С. 70-71.

41. **Хохотва О. П.** Сорбційне видалення іонів міді (II) хімічно модифікованою сосною тирсою / **О. П. Хохотва**, А. В. Дегтярьова // Екологія. Людина. Суспільство: матеріали XVII Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, 21-23 травня 2014 р. – Київ, 2012. – С. 130-131.

42. **Хохотва А. П.** Удаление ионов меди из воды ферромагнитным сорбентом / **А. П. Хохотва**, Нгуен Тхи Нюнг // Екологія. Людина. Суспільство: матеріали XVII Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, 21-23 травня 2014 р. – Київ, 2012. – С. 110.

43. Аветісян Ю. І. Композиційний сорбент для видалення іонів важких металів зі стічних вод / Ю. І. Аветісян, **О. П. Хохотва** // ЕКОЛОГІЯ-2015: матеріали V Всеукраїнського з'їзду екологів з міжнародною участю, 23-26 вересня 2015 р. – Вінниця, 2015. – С. 160.

44. Аветісян Ю. І. Розробка стійкого сорбенту для видалення іонів важких металів / Ю. І. Аветісян, **О. П. Хохотва** // Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти: матеріали II Міжнародної науково-практичної конференції, 8-11 жовтня 2014 р. – Київ, 2014. – С. 35-36.

45. Аветісян Ю. І. Исследование свойств и структуры композиционного сорбента КУ-2-8-феррит / Ю. І. Аветісян, **О. П. Хохотва** // Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти: матеріали III Міжнародної науково-практичної конференції, 28-30 жовтня 2015 р. – Київ, 2015. – С. 54-56.

46. **Хохотва О. П.** Сорбція іонів Cu^{2+} з води фосфорильованою деревиною / **О. П. Хохотва**, А. Р. Шостак // Екологічна безпека держави: тези доповідей X Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених і студентів, 21 квітня 2016 р. – Київ, 2016. – С. 94.

47. **Хохотва О. П.** Сорбція іонів міді композиційним сорбентом / **О. П. Хохотва**, О. О. Томін // Екологічна безпека держави: тези доповідей X Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених і студентів, 21 квітня 2016 р. – Київ, 2016. – С. 89.

48. **Хохотва О. П.** Цеоліт-гуміновий сорбент для вилучення важких металів з води / **О. П. Хохотва**, О. І. Кондратенко // Екологічна безпека держави: тези доповідей X Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених і студентів, 21 квітня 2016 р. – Київ, 2016. – С. 68.

49. Shkel K. The use of composite sorbent zeolite-humic acids for copper removal from water / K. Shkel, **О. Khokhotva** // AQUA 2016: Proceedings of XXXVI International Bolesław Krzysztolik Symposium, 2-3 June 2016. – Płock, 2016. – P. 33-37.

50. **Хохотва О. П.** Вплив розчинених солей на ефективність вилучення іонів Cu^{2+} композиційним сорбентом цеоліт-гумінові кислоти / **О. П. Хохотва**, О. І. Прісікайло // Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти:

матеріали IV Міжнародної науково-практичної конференції, 26-28 жовтня 2016 р. – Київ, 2016. – С. 179-181.

51. **Khokhotva O.** The use of composite sorbent zeolite-humic acids for copper removal from water / **O. Khokhotva** // Linnaeus ECO-TECH 2016: Proceedings of International Conference on Natural Sciences and Technologies for Waste and Wastewater Treatment, Remediation, Emissions Related to Climate, Environmental and Economic Effects, 21-23 November 2016. – Kalmar, 2016.

52. **Хохотва О. П.** Сорбційне видалення іонів Cu(II) сосною тирсою, модифікованою тіокарбамідом і параформом / **О. П. Хохотва**, П. В. Лиштва // Екологічна безпека держави: тези доповідей XII Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених і студентів, 19 квітня 2018 р. – Київ, 2018. – С. 174-175.

53. **Хохотва О. П.** Вилучення іонів важких металів з води за допомогою фосфоровмісного вуглецевого сорбенту / **О. П. Хохотва**, К. А. Малихіна, П. В. Лиштва // Сучасні проблеми біології, екології та хімії: матеріали V Міжнародної науково-практичної конференції, 26-28 квітня 2017 р. – Запоріжжя, 2017. – С. 271-273.

54. **Хохотва О. П.** Вплив солей Ca^{2+} на сорбцію іонів Cu^{2+} фосфорильованим вуглецевим сорбентом / **О. П. Хохотва**, П. В. Лиштва, К. А. Малихіна // Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти: матеріали V Міжнародної науково-практичної конференції, 26-27 жовтня 2017 р. – Київ, 2017. – С. 216-218.

55. **Хохотва О. П.** Використання фосфорильованих сорбентів для вилучення важких металів з води / **О. П. Хохотва**, Д. В. Хмарський // Техногенно-екологічна безпека України: стан та перспективи розвитку: матеріали VIII Всеукраїнської науково-практичної інтернет-конференції, 12-20 листопада 2018 р. – Ірпінь, 2017. – С. 287-290.

АНОТАЦІЯ

Хохотва О.П. Наукові основи розробки модифікованих сорбентів неорганічних та органічних забруднювачів у процесах водоочищення. – На правах рукопису. Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека. – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» МОН України, Київ, 2019.

Дисертаційна робота присвячена створенню модифікованих та композиційних сорбентів на основі рослинної, природної мінеральної та синтетичної сировини для вилучення залишкових кількостей органічних поллютантів та селективного вилучення іонів важких металів зі стічних вод з метою організації маловідходних та безпечних систем водоспоживання в промисловості та енергетиці.

Розроблено наукові засади створення сорбентів, селективних по відношенню до важких металів, та сорбентів комплексної дії. Запропоновані методи хімічної модифікації деревної тирси розчином карбаміду, розчином суміші тіокарбаміду і

параформу. Вивчено вплив амонійних солей ортофосфорної та сірчаної кислот, сумішей фосфату амонію і карбаміду як активаторів карбонізації на сорбційні властивості соснової тирси по відношенню до іонів важких металів. Створено композиційний сорбент на основі природного мінералу цеоліту осаженням на його поверхні гумінових кислот. Синтезовано композиційний сорбент на основі синтетичного носія – катіонообмінної смоли КУ-2-8, який містить у порах осажені наночасточки магнетиту. Встановлено, що сорбція важких металів модифікованими і композиційними сорбентами найкраще протікає в діапазоні рН 4-7 і визначається природою сорбційних центрів гідроксильних і карбоксильних груп матеріалу та електронодонорних N-, S- та Р-вмісних груп, отриманих внаслідок хімічної чи фізико-хімічної модифікації. Досліджено вплив одно-, дво- і тризарядних катіонів-сторонніх електролітів на сорбцію важких металів з водних розчинів. Показані результати сорбційного вилучення органічних поллютантів: нафти, фенолу, аніонних і неіоногенних ПАВ, барвників з використанням композиційного вуглецевого сорбенту, який має окислювальні властивості.

Ключові слова: композиційні сорбенти, модифіковані сорбенти, селективні сорбенти, важкі метали, нафтопродукти, фенол.

АННОТАЦИЯ

Хохотва А.П. Научные основы разработки модифицированных сорбентов неорганических и органических загрязняющих веществ в процессах водоочистки. – На правах рукописи. Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 21.06.01 – экологическая безопасность. – Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского». – Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского» МОН Украины, Киев, 2019.

Диссертационная работа посвящена созданию модифицированных и композиционных сорбентов на основе растительного, природного минерального и синтетического сырья для извлечения остаточных количеств органических загрязнителей и селективного извлечения ионов тяжелых металлов из сточных вод с целью организации малоотходных и безопасных систем водопотребления в промышленности и энергетике.

Разработаны научные основы создания сорбентов, селективных по отношению к тяжелым металлам, и сорбентов комплексного действия. Предложены методы химической модификации древесных опилок раствором карбамида, раствором смеси тиокарбамида и параформа. Изучено влияние аммонийных солей ортофосфорной и серной кислот, смесей фосфата аммония и карбамида в качестве активаторов карбонизации на сорбционные свойства сосновой опилок по отношению к ионам тяжелых металлов. Создан композиционный сорбент на основе природного минерального материала цеолита осаждением на его поверхности гуминовых кислот. Синтезирован композиционный сорбент на основе синтетического носителя – катионообменной смолы КУ-2-8, который содержит в порах осажденные наночастицы магнетита. Установлено, что сорбция тяжелых металлов модифицированными и

композиционными сорбентами лучше протекает в диапазоне pH 4-7 и определяется природой сорбционных центров гидроксильных и карбоксильных групп материала и электронодонорных N-, S- и P-содержащих групп, полученных в результате химической или физико-химической модификации. Исследовано влияние одно-, двух- и трехзарядных катионов-сторонних электролитов на сорбцию тяжелых металлов из водных растворов. Показаны результаты сорбционного извлечения органических загрязнителей: нефти, фенола, анионных и неионогенных ПАВ, красителей с использованием композиционного угольного сорбента, обладающего окислительными свойствами.

Ключевые слова: композиционные сорбенты, модифицированные сорбенты, селективные сорбенты, тяжелые металлы, нефтепродукты, фенол.

SUMMARY

Khokhotva O.P. Scientific bases for the development of modified sorbents of inorganic and organic pollutants in the water treatment processes. – Manuscript.

Dissertation for obtaining a scientific degree of Doctor of Technical Sciences under the specialty 21.06.01 – Environmental Safety. – National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Kyiv, 2019.

The thesis is devoted to the creation of modified and composite sorbents on the basis of plant, natural mineral and synthetic raw materials for the removal of residual amounts of organic pollutants and the selective extraction of heavy metal ions from waste water in order to organize low-waste and safe water consumption systems in industry and energy sector.

The conditions for the modification of sorbents based on natural plant and mineral raw materials, carbon, synthetic mineral and polymer materials were defined. Methods of chemical modification of wood sawdust with urea, paraform-thiocarbamide solutions and thermo-chemical modification in presence of activators of carbonization – ammonium salts of orthophosphoric and sulfate acids were developed. A composite sorbent is created on the basis of a natural mineral zeolite by deposition of humic acids on its surface. The modified ferrite sorbent was obtained by the addition of a solution of thiocarbamide in a mixture of iron salts during the synthesis of magnetite. The composite sorbent is synthesized on the basis of cation exchange resin KU-2-8, which contains magnetite nanoparticles deposited in pores. The method of obtaining a composite sorbent has been developed, in which a matrix carrier is activated charcoal Filtrasorb 300, and a dispersed phase – MnO_2 .

The dependence of the heavy metals sorption on the contact time at different temperatures was investigated, heavy metals sorption isotherms on modified lignocellulosic sorbents were obtained. For all samples of modified sorbents, the sorption process is best described by the pseudo-second order kinetic equation and the Langmuir isotherm equation. Sorption of heavy metal sorbents onto modified lignocellulosic materials best runs in the pH range 4-7 and is determined by the nature of the sorption centers of hydroxyl and carboxyl groups of lignocellulosic material and the electronodonor -N-, S- and P-containing groups grafted due to chemical or physical-chemical modification. The influence of one-, two- and three-charge cations- ambient

electrolytes on the sorption of heavy metals from aqueous solutions has been investigated.

The copper ions sorption process by composite sorbents from the chemical and diffusion kinetics point of view has been studied. The pseudo-second order kinetic model the most correctly describes the process of copper ions extraction by the obtained sorbents. Sorption isotherms have been built, the efficiency of granular sorbents under dynamic conditions is investigated. The influence of the presence of ambient one-, two- and three-charge cations on the efficiency of copper ion sorption was investigated. The presence of such cations suppresses the process of copper extraction by zeolite-humic acids sorbent. Composite sorbent KU-2-8-M in the process of heavy metals removal did not reduce its effectiveness in large excess of alkaline and alkaline-earth cations.

The investigations of sorption properties of composite coal sorbent F300-MnO₂ in the processes of extraction of ions Mn²⁺ and Fe²⁺, organic pollutants such as oil, phenol, anionic and nonionic surfactants, dyes, from aqueous solutions were conducted. The sorption isotherms of organic contaminants of various classes on F300 and F300-MnO₂ have shown that the modification with KMnO₄ solution enhances the sorption ability of coal in the case of removal of organic substances with negative ξ -potential of particles (for example, anionic surfactants). The effect of oxidative removal of pollutants is more pronounced during the process for a relatively long time (several days or weeks). The phenol sorption onto the F300 and F300-MnO₂ in columns can be quite accurately described by the Thomas model. The specific sorption capacity of the F300-MnO₂ to petroleum was as much as twice higher than of the unmodified F300. The method is best used at the post-treatment stage to remove residual amounts of dissolved oil products.

The scientific principles of creation of sorbents, selective to heavy metals, and sorbents of complex action are developed. The selectivity of the sorbent, reflected in the increase of the distribution coefficient of heavy metal ions between the solid phase and solution and the increase of the separation coefficient of the basic and other cations, depends on the cation exchange capacity of the sorbent, i.e. the share of the metal ions extracted due to nonspecific sorption. Selectivity increases with decreasing concentration of acidic cation exchange centers. The ratio between nonspecific and specific sorption by lignocellulosic sorbents can be changed by chemical interaction of acidic centers with alkaline nitrogen and sulfur-containing substances – urea, a mixture of thiourea and paraform, as well as by phosphorylation, resulting in the formation of electron-donor groups containing nitrogen, sulfur and phosphorus atoms, which are new active centers of heavy metal sorption. Principal schemes for extraction of heavy metal ions and organic pollutants from aqueous solutions by composite and modified sorbents have been developed, which can be successfully used in practice for the purification of process water in the circulating industrial water supply system. The feasibility study of the technology of extraction of heavy metal ions using the composite sorbent KU-2-8-M was carried out. The estimated cost of water treatment from copper ions in the presence of hardness salts is 0.51 UAH/m³ of purified water, which is as much as 4 times less compared to the ion-exchange method.

Key words: composite sorbents, modified sorbents, selective sorbents, heavy metals, petroleum products, phenols.